



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

ANALISIS BROMIDA DAN IODIDA DALAM AIR LAUT SECARA DEFERENTIAL PULSE STRIPPING VOLTAMMERY(DPSV) MENGGUAKAN ELEKTRODA OPERAK

TESIS



**RAHMI EKA PUTRI
0821207005**

**PROGRAM PASCASARJANA
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2010**

Analisa Bromida Dan Iodida Dalam Air Laut Secara Differential Pulse Stripping Voltammetry (DPSV) Menggunakan Elektroda Perak

Oleh : Rahmi Eka Putri

(Di bawah bimbingan Prof.Dr.Hj.Rahmiana Zein dan Prof.Dr.Hermansyah Aziz)

Ringkasan

Bromida dan iodida merupakan komponen paling sedikit dalam air laut. Air laut mengandung bromida (Br^-) dan iodida (I^-) dengan kadar 8×10^{-4} dan $4 \times 10^{-7} \text{M}$ secara berurutan. Tiga sumber utama dari garam-garaman di laut adalah pelapukan batuan di darat, gas-gas vulkanik dan sirkulasi lubang-lubang hidrotermal (*hydrothermal vents*) di laut dalam.

Penentuan kandungan ion bromida dan iodida dalam air laut sangat penting dalam ilmu dasar oseanography dan juga sebagai evaluasi dalam bidang lingkungan untuk memonitor pencemaran dari kegiatan pertanian dan industri (Edoardo,2004)

Ion bromida dan iodida dengan konsentrasi yang tinggi dapat ditentukan dengan metode titrasi argentometri dan spektrofotometri (Grace Chiu,1989), sedangkan konsentrasi yang rendah dapat ditentukan dengan metoda seperti gas chromatography, ion chromatography (Jun Cheng, 2005), *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* (ICP-AES) atau *inductively coupled plasma mass spectroscopy* (ICP-MS) (Chen,dkk 2006) dan analisa aktivasi neutron (NAA) (Xiaolin dkk,1999). Metoda tersebut memang menawarkan sensitifitas yang lebih baik tetapi memerlukan perlakuan khusus dan peralatan yang biasanya tidak terbilang murah. Oleh karena itu dibutuhkannya suatu metoda analisis yang cukup sensitif dan memerlukan waktu analisis yang relatif singkat.

Teknik elektrokimia, seperti *differential pulse stripping voltammetry (DPSV)* dapat digunakan untuk analisis ion bromida dan iodida dengan waktu analisis yang singkat dan sensitifitas yang cukup tinggi (Wang,2000). Elektroda kerja yang biasa digunakan dalam penentuan ion bromida dan iodida dalam metoda DPSV voltametri adalah hanging mercury drop electrode (HDME) akan tetapi penggunaan mercury dapat meningkatkan pencemaran terhadap lingkungan.

Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan perak sebagai elektroda kerja karena inert, tidak berbahaya, potensial standar perak E_{Ag/Ag^+} tinggi yaitu +0.799 V, permukaan elektroda bisa menyerap tidak hanya anion juga kation dan senyawa organik, relatif murah, mudah didapat dan menjanjikan sebagai sensor dalam bidang kimia analitik, biomedis dan farmasi (Gorokhovskii, 2002).

Penelitian ini dilakukan di laboratorium elektrokimia, fakultas sains, Universitas Shinshu, Jepang. Peralatan yang digunakan adalah elektrokimia *analyzer* BAS 100, sel elektrolisis dengan 3 buah elektroda yaitu elektroda perak (diameter 0.5 mm) sebagai elektroda kerja, Hg/Hg₂SO₄ sat K₂SO₄ sebagai elektroda pembanding dan kawat Pt sebagai elektroda bantu. Ultrasonic bath (branson ultrasonic cleaner, B1200), Neraca Analiti. pH meter (Horiba, F52) , pompa vacuum (advantagec, model HP 01) untuk menyaring air laut, serta peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium kimia analitik.

Bahan pembuat elektroda kerja antara lain kawat perak ($\phi = 0.5$ mm) sebagai elektroda kerja, tabung kaca untuk tempat elektroda kerja, kawat tembaga sebagai pengantar dari elektroda kerja ke potensiostat, *araldite* semen sebagai pengikat elektroda kerja. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah KBr dan KI 0.1 M sebagai larutan standar. Buffer Acetate 0.1 M pH 4.6 sebagai electrolyte pendukung. Serbuk Alumina 0.3 μ m dan kertas amplas untuk menghaluskan permukaan elektroda.

Dalam penelitian ini dipelajari pengaruh 3 jenis elektrolit pendukung yaitu buffer asetat 0.1 M, NaCl 0.5 M dan Na₂SO₄ terhadap pengukuran bromida 0.8 mM dan iodide 0.4 μ M dengan metoda DPSV. Voltamogram memperlihatkan bahwa elektrolit pendukung buffer asetat 0.1 M pH 4.6 memberikan arus puncak Br⁻ dan I⁻ adalah -4.03 dan -0.93 μ A secara berurutan. Elektrolit Na₂SO₄ 0.1 M memberikan arus puncak sedikit lebih rendah dari buffer asetat 0.1 M pH 4.6 yaitu -3.53 μ A untuk pengukuran Br⁻ dan -0.82 μ A untuk pengukuran I⁻. Sedangkan NaCl 0.5 M memberikan tinggi arus puncak paling rendah untuk pengukuran Br⁻ dan I⁻, yaitu -2.42 μ A dan -0.48 μ A secara berurutan. Diperkirakan ionorida dan sulfat menghalangi deposisi dari bromida dan iodida sehingga arus puncak pengukurannya berkurang. Dengan demikian, dalam penelitian ini digunakan buffer asetat 0.1 M pH 4.6 sebagai elektrolit pendukung karena memberikan arus puncak pengukuran yang lebih besar.

Sebelum dilakukan pengukuran sampel air laut, terlebih dahulu dipelajari kondisi optimum pengukuran, antara lain potensial deposisi, waktu deposisi, kebolehulangan pengukuran dan penentuan limit deteksi dengan metoda differential pulse stripping voltammetry (DPSV) dengan elektroda perak *versus* Hg/Hg₂SO₄.

Pengukuran bromida dan iodida dengan metode differential pulse stripping voltammetry dilakukan pada potensial deposisi -0.2 V untuk bromida dan -0.3 V untuk pengukuran iodida. Pada waktu deposisi 60 dan 360 detik secara berurutan. Pengukuran berulang dalam buffer asetat dalam pengukuran bromida dan iodida memberikan nilai standar deviasi 1.2 dan 1.76 % secara berurutan. Kurva kalibrasi linear pada rentang konsentrasi 1 μ M sampai 1 mM dengan limit deteksi pengukuran bromida dan iodida adalah 0.5 dan 0.2 μ M secara berurutan. Konsentrasi bromida di air lautan pacific, Shirahama jepang adalah 0.35 mM. Sedangkan kandungan I⁻ dalam

sampel air lautan pasific Shirahama sangat kecil sehingga tidak terukur menggunakan elektroda perak. Pengaruh matrix dari ion Cl^- juga sangat besar karena konsentrasi Cl^- dalam air laut 0.5 mM. Kemungkinan permukaan elektroda perak sudah tertutupi oleh Cl^- membentuk endapan AgCl sehingga menghalangi I^- untuk terdeposisi ke permukaan elektroda.

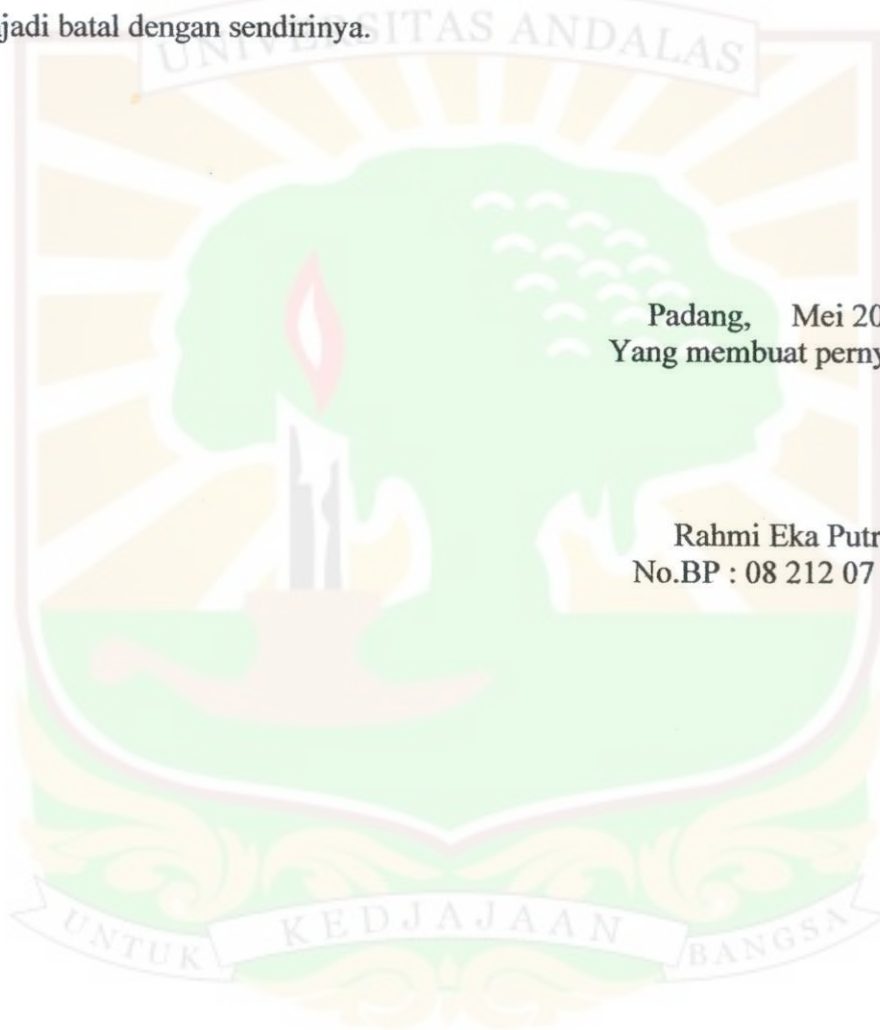


PERNYATAAN KEASLIAN TESIS

Dengan ini saya menyatakan bahwa isi tesis yang saya tulis dengan judul : "ANALISA BROMIDA DAN IODIDA DALAM AIR LAUT SECARA DIFFERENTIAL PULSE STRIPPING VOLTAMMETRY (DPSV) MENGGUNAKAN ELEKTRODA PERAK" adalah hasil kerja/ karya saya sendiri dan bukan merupakan ciplakan dari hasil kerja / karya orang lain, kecuali kutipan yang sumbernya dicantumkan. Jika kemudian hari pernyataan ini tidak benar, maka kelulusan dan gelar yang saya peroleh menjadi batal dengan sendirinya.

Padang, Mei 2010
Yang membuat pernyataan

Rahmi Eka Putri
No.BP : 08 212 07 005



RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan pada tanggal 3 Juni 1985 di Padang, sebagai anak pertama dari ayah Syafruddin dan Ibu Ponizar. Penulis menamatkan SD pada tahun 1997, SMP tahun 2000 dan SMA pada tahun 2003 di Lubuk Sikaping, Pasaman. Tahun 2003 penulis hijrah ke Padang untuk melanjutkan pendidikannya di Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas. Pada tahun 2008 memperoleh gelar Sarjana Sains dari perguruan tinggi tersebut. Pada tahun 2008 memperoleh kesempatan meneruskan pendidikan pada program studi Kimia, Program Pascasarjana Universitas Andalas di Padang.

Selama mengikuti perkuliahan di program Pascasarjana penulis memperoleh kesempatan untuk mengikuti program beasiswa unggulan untuk melaksanakan penelitian selama 6 bulan di Shinshu Universitas, Matsumoto, Jepang.



KATA PENGANTAR

Penulis mengucapkan puji syukur kehadiran Allah SWT atas taufik dan hidayahNya penulis telah dapat menyelesaikan tesis ini. Tesis ini ditulis berdasarkan hasil penelitian yang berjudul “Analisa Bromida dan Iodida Dalam Air Laut Secara Differential Pulse Stripping Voltammetry (DPSV) Menggunakan Elektroda Perak”.

Dalam kesempatan ini perkenankanlah penulis mengutarakan ucapan terimakasih sebesar-besarnya kepada :

1. Ibu Prof. Dr. Hj. Rahmiana Zein dan Bapak Prof. Dr. Hermansyah Aziz selaku pembimbing I dan II yang telah memberikan arahan dan bimbingannya selama penelitian dan penulisan tesis ini
2. Bapak Prof. Teruo Hinoue, Prof Jiye Jin dan Dr. Hirosuke Tatsumi yang telah banyak membantu menyediakan segala fasilitas penelitian dan memberikan bimbingannya sehingga penelitian ini dapat terlaksana.
3. Bapak Prof. Dr. Edison Munaf, Prof. Dr. Abdi Dharma dan Ibu Dr. Refilda Suhaili, MS atas segala bantuannya baik moril maupun materi sehingga penelitian ini dapat berjalan dengan lancar.
4. Rekan – rekan yang berada di laboratorium Elektrokimia, Jurusan Kimia, Fakultas Sains, Universitas Shinshu atas segala bantuannya selama penulis melaksanakan penelitian.
5. Bapak – bapak dan Ibu- ibu dosen staff pengajar di Program Pascasarjana Unand atas segala ilmu yang sangat bermanfaat sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan tesis ini.
6. Semua pihak yang telah banyak membantu penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Akhirnya penulis berharap semoga hasil-hasil penelitian yang dituangkan dalam tesis ini akan bermanfaat dalam pengembangan ilmu pengetahuan.

Padang, Mei 2010

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	ii
DAFTAR GAMBAR	iii
DAFTAR LAMPIRAN	vi
DAFTAR TABEL	v
I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Voltammetri.....	5
2.2. Sel dan sistim elektroda	6
2.2.1 Elektroda Kerja.....	6
2.2.2 Elektroda Pembanding.....	8
2.2.3 Elektroda Bantu.....	8
2.3 Voltammetri Siklik.....	9
2.4 Differential Pulse Voltametry.....	9
2.5 Metoda Stripping (pelepasan).....	10
2.6 Bromida.....	12
2.7 Iodida.....	12

III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	13
3.2 Alat dan Bahan.....	13
3.3 Prosedur penelitian	15
3.3.1 Pembuatan lautan standar.....	15
3.3.2 Pembuatan elektroda kerja.....	15
3.3.3 Persiapan elektroda kerja.....	16
3.3.4 Penentuan kinerja elektroda.....	16
3.3.4.1 Karakterisasi elektroda dengan siklik voltametry.....	16
3.3.4.2 Pengaruh elektrolit pendukung.....	17
3.3.4.3 Penentuan waktu deposisi optimum pengukuran.....	17
3.3.4.4 Penentuan potensial deposisi optimum pengukuran.....	17
3.3.4.5 Penentuan kebolehulangan pengukuran.....	18
3.3.4.6 Pembuatan kurva kalibrasi.....	18
3.3.4.7 Penentuan batas deteksi pengukuran.....	19
3.3.4.8 Penentuan Br^- dan I^- dalam air laut.....	19

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Voltammogram Siklik dari Bromida dan Iodida.....	20
4.2 Pengaruh Elektrolit Pendukung.....	21
4.3 Penentuan Waktu Deposisi Optimum Pengukuran.....	23
4.4 Penentuan Potensial Deposisi.....	25
4.5 Pembuatan Kurva Kalibrasi.....	29
4.6 Kebolehulangan Pengukuran.....	31
4.7 Penentuan Limit Deteksi.....	32

4.8 Pengukuran Larutan Sampel	32
-------------------------------------	----

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan.....	35
---------------------	----

5.2 Saran.....	35
----------------	----

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN



DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Pengaruh elektrolit pendukung terhadap Br^- dan I^-	23
2. Data Hubungan Arus dengan Potensial Deposisi	26
3. Data Hubungan Arus dengan Potensial Deposisi Pengukuran Br^- , I^- dan Cl^-	28
4. Tabel Kebolehulangan Pengukuran Br^- dan I^-	31
5. Konsentrasi Br^- dan I^- dalam air laut	33



DAFTAR GAMBAR

Nomor	Halaman
1. Diagram sel voltametri	5
2. Elektroda Perak	7
3. Sinyal eksitasi untuk voltametri pulsa differensial	10
4. Voltammogram siklik bromida dan iodida	20
5. a. pengukuran bromide 0.8 mM dengan berbagai elektrolit pendukung	21
b. pengukuran iodide 0.4 μ M dengan berbagai elektrolit pendukung	22
6. Kurva hubungan waktu deposisi dengan arus yang dihasilkan dari Voltammogram DPSV pada pengukuran larutan bromide 0.8 mM dan iodida 0.4 μ A	24
7. Kurva hubungan arus dengan potensial deposisi	26
8. Kurva hubungan arus dengan berbagai potensial deposisi	28
9. Kurva kalibrasi rentang konsentrasi 0.2 – 1 mM	29
10. Kurva kalibrasi rentang konsentrasi 20 – 100 μ M	30
11. Kurva kalibrasi rentang konsentrasi 2 – 10 μ M	30
12. Grafik keboleh ulangan pengukuran bromide dan iodide	32

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor	Halaman
1. Voltammogram lucutan (stripping)pulsa differensial	38
2. Penentuan limit deteksi pengukuran bromida	41
3. Penentuan limit deteksi pengukuran iodida	42
4. Penentuan kandungan bromida dalam air laut	43
5. Penentuan kandungan iodida dalam air laut	47



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Air laut mengandung 3,5% garam-garaman, gas-gas terlarut, bahan-bahan organik dan partikel-partikel tak terlarut. Keberadaan garam-garaman mempengaruhi sifat fisis air laut (seperti: densitas, kompresibilitas, titik beku, dan temperatur). Beberapa sifat (viskositas, daya serap cahaya) tidak terpengaruh secara signifikan oleh salinitas. Dua sifat yang sangat ditentukan oleh jumlah garam di laut (salinitas) adalah daya hantar listrik (konduktivitas) dan tekanan osmosis.

Garam-garaman utama yang terdapat dalam air laut adalah klorida (55%), natrium (31%), sulfat (8%), magnesium (4%), kalsium (1%), potasium (1%) dan sisanya (kurang dari 1%) terdiri dari bikarbonat, bromida, iodida, asam borak, strontium dan florida. Ion bromida dan iodida merupakan komponen paling sedikit dalam air laut. Air laut mengandung ion bromida (Br^-) dan ion iodida (I^-) dengan kadar 8×10^{-4} dan $4 \times 10^{-7} \text{M}$ secara berurutan. Tiga sumber utama dari garam-garaman di laut adalah pelapukan batuan di darat, gas-gas vulkanik dan sirkulasi lubang-lubang hidrotermal (*hydrotherml vents*) di laut dalam.

Penentuan kandungan ion bromida dan iodida dalam air laut sangat penting dalam ilmu dasar oseanografi dan juga sebagai evaluasi dalam bidang lingkungan untuk memonitor pencemaran dari kegiatan pertanian dan industri (Edoardo, 2004)

Ion bromida dan iodida dengan konsentrasi yang tinggi dapat ditentukan dengan metode titrasi argentometri dan spektrofotometri (Grace Chiu, 1989), sedangkan konsentrasi yang rendah dapat ditentukan dengan metoda seperti gas chromatography, ion chromatography (Jun Cheng, 2005), *inductively coupled plasma atomic emission*

spectroscopy (ICP-AES) atau *inductively coupled plasma mass spectroscopy* (ICP-MS) (Chen,dkk 2006) dan analisa aktivasi neutron (NAA) (Xiaolin dkk,1999). Metoda tersebut memang menawarkan sensitifitas yang lebih baik tetapi memerlukan perlakuan khusus dan peralatan yang biasanya tidak terbilang murah. Oleh karena itu dibutuhkannya suatu metoda analisis yang cukup sensitif dan memerlukan waktu analisis yang relatif singkat.

Teknik elektrokimia, seperti *differential pulse stripping voltammetry* (DPSV) dapat digunakan untuk analisis ion bromida dan iodida dengan waktu analisis yang singkat dan sensitifitas yang cukup tinggi.

Voltametri lucutan pulsa diferensial (*differential pulse stripping voltammetry*) adalah salah satu keunggulan dalam teknik elektroanalitik untuk pengukuran ion pada tingkat renik. Sensitivitas yang sangat tinggi ini akibat dari pemekatan analit pada permukaan elektroda sebelum dilakukan pengukuran (Wang, 2000).

Pemilihan elektroda kerja yang tepat adalah sangat penting untuk berhasil dalam operasi lucutan (*stripping*). Elektroda kerja yang biasa digunakan dalam penentuan ion bromida dan iodida dalam metoda DPSV voltametri adalah hanging mercury drop electrode (HMDE) akan tetapi penggunaan merkuri dapat meningkatkan pencemaran terhadap lingkungan.

Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan perak sebagai elektroda kerja karena inert, tidak berbahaya, potensial standar perak E_{Ag/Ag^+} tinggi yaitu +0.799 V, permukaan elektroda bisa menyerap tidak hanya anion juga kation dan senyawa organik, relatif murah, mudah didapat dan menjanjikan sebagai sensor dalam bidang kimia analitik, biomedis dan farmasi (Gorokhovskii, 2002).

Dalam penelitian ini dikembangkan metoda untuk menentukan ion bromida dan iodida dalam air laut menggunakan elektroda perak dengan metoda *DPSV* secara langsung, tanpa pemisahan, cepat dan akurat. Untuk penelitian ini, air laut untuk penentuan kadar ion bromida dan iodida diambil dari samudra pasifik, kota Shirahama, Jepang .

1.2 Perumusan Masalah

Dari latar belakang di atas, permasalahan yang timbul dapat dikemukakan sebagai berikut :

- a. Apakah elektroda perak dapat digunakan sebagai sensor dalam penentuan ion bromida dan iodida dalam air laut?
- b. Apakah 3 jenis elektrolit pendukung (buffer asetat 0.1 M, NaCl 0.5 M dan Na_2SO_4 0.1 M) dalam pengukuran ion bromida dan iodida dengan metoda *DPSV* memberi pengaruh yang berbeda?
- c. Bagaimanakah kondisi optimum pengukuran (potensial deposisi, waktu deposisi, kebolehulangan pengukuran) untuk analisa ion bromida dan iodida dengan metoda *DPSV* menggunakan elektroda perak ?
- d. Berapakah limit deteksi elektroda perak terhadap pengukuran ion bromida dan iodida dengan metoda *DPSV* ?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan metoda analisis pengukuran ion bromida dan iodida dalam sampel air laut secara voltametri dengan elektroda perak secara langsung, cepat dan akurat.

1.4 Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat melengkapi informasi dasar dalam penentuan ion bromida dan iodida secara DPSV, sehingga dapat bermanfaat bagi masyarakat, pemerintah dan berbagai industri yang menggunakan metoda ini .



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Voltametri

Voltametri merupakan salah satu metoda elektroanalitik dengan prinsip dasar elektrolisis. Pada metoda voltametri, arus pada elektroda kerja diukur sebagai fungsi dari potensial. Teknik voltametri ini dapat digunakan untuk menganalisis senyawa-senyawa kimia yang bersifat elektroaktif. Kelebihan dari teknik voltametri adalah teknik ini memiliki sensitivitas yang tinggi, selektif, daerah pengukuran yang lebar, instrumen yang murah, serta kemungkinan penggunaan berbagai jenis elektroda kerja dalam pengukuran.

Teknik voltametri menggunakan sistem tiga elektroda yaitu elektroda pembanding, elektroda pembantu, dan elektroda kerja. Ketiga elektroda ini dicelupkan ke dalam sel voltametri yang telah berisi analit. Ke dalam sel voltametri dialirkan gas nitrogen untuk menghilangkan oksigen terlarut yang dapat mengganggu pada pengukuran. Pada Gambar 1 dapat dilihat sel pengukuran voltametri.



Gambar 1 Diagram sel voltametri

(*W: elektroda kerja, R: Elektroda pembanding, A: elektroda pembantu dan pengalir gas N₂*)

2.2 Sel dan sistem elektroda

Sel voltametri adalah suatu sel elektrokimia yang merupakan suatu wadah tempat terjadinya reaksi elektrokimia. Wadah ini dilengkapi dengan elektroda yang merupakan penghantar atau sistem yang memungkinkan pengaliran elektron atau antaraksi kimia komponen tertentu dalam elektrolit sehingga dapat dilakukan pengukuran besaran potensial. Sistem elektroda yang digunakan terdiri dari tiga buah elektroda yang tercelup dalam larutan uji yang di dalamnya terdapat elektrolit nonreaktif yang disebut sebagai elektrolit pendukung (*supporting electrolyte*).

Dalam percobaan voltametri, beda potensial diberikan antara elektroda kerja dan elektroda pembanding. Reaksi elektrokimia terjadi pada permukaan elektroda kerja. Arus yang dihasilkan diukur antara elektroda kerja dan elektroda pembantu. Arus listrik pada elektroda kerja disebabkan transfer elektron yang disebut arus faradaik. Elektroda pembantu dikendalikan oleh potensiostat untuk kesetimbangan arus difusi pada elektroda kerja dengan transfer elektron ke arah sebaliknya. Jika terjadi reduksi pada elektroda kerja maka oksidasi terjadi pada elektroda pembantu.

Sistem elektroda yang digunakan dalam pengukuran secara voltametri adalah :

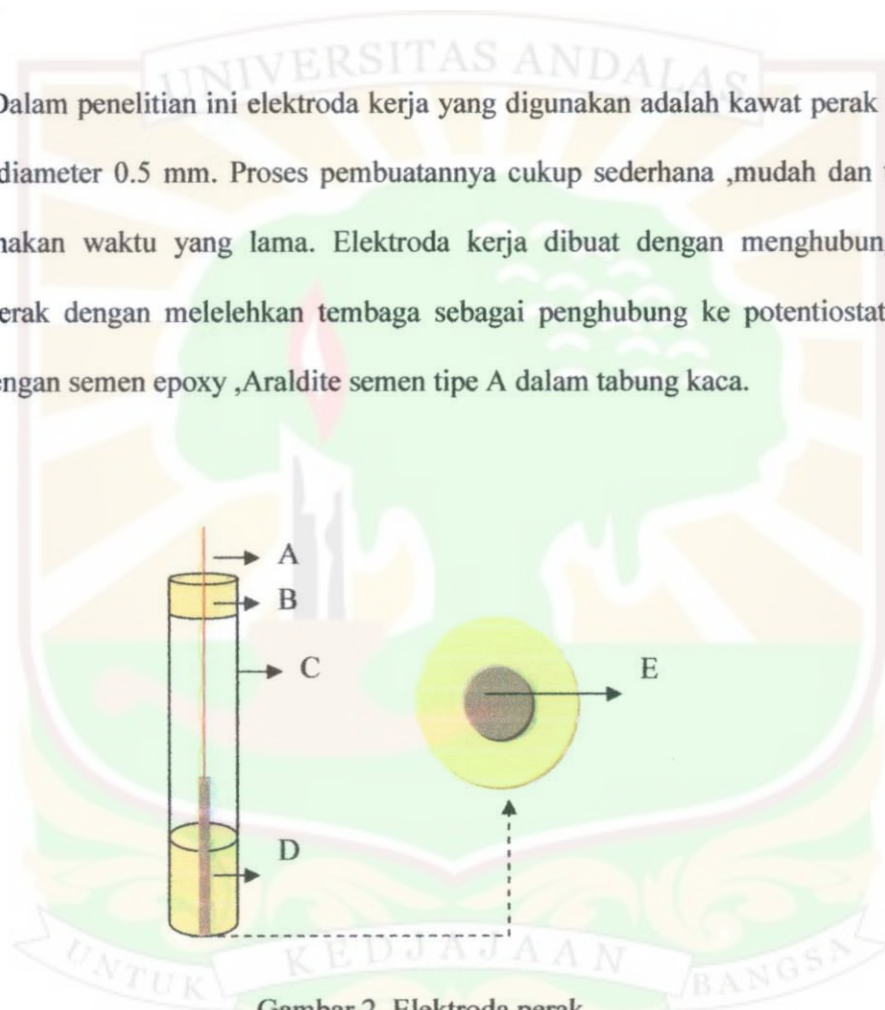
2.2.1 Elektroda kerja (*working electrode*)

Elektroda kerja adalah suatu elektroda tempat reaksi yang diinginkan terjadi. Suatu elektroda kerja bekerja sebagai sumber elektron untuk pertukaran molekul dalam daerah antarmuka (larutan yang berada di permukaan elektroda) dan harus bersifat menghantar elektron. Elektroda kerja juga harus inert secara elektrokimia (misalnya tidak menghasilkan arus dari potensial yang diberikan), melewati daerah potensial yang lebar (jendela potensial). Umumnya elektroda yang digunakan

mempunyai luas permukaan yang kecil untuk memperbesar polarisasi pada waktu elektrolisis (Epsilon manual,2009).

Bahan-bahan yang sering digunakan sebagai elektroda kerja dalam voltametri siklik adalah Pt, Au, Hg, dan karbon gelas. Bahan-bahan lain (misalnya semikonduktor dan logam-logam lain) juga digunakan untuk tujuan yang lebih spesifik.

Dalam penelitian ini elektroda kerja yang digunakan adalah kawat perak (Ag) dengan diameter 0.5 mm. Proses pembuatannya cukup sederhana ,mudah dan tidak menggunakan waktu yang lama. Elektroda kerja dibuat dengan menghubungkan kawat perak dengan melelehkan tembaga sebagai penghubung ke potentiostat dan diikat dengan semen epoxy ,Araldite semen tipe A dalam tabung kaca.



Gambar 2. Elektroda perak

(A. kawat tembaga; B.semen epoxy; C.tabung kaca; D.kawat perak ; E. perak

diameter ($\phi = 0.5 \text{ mm}$)

2.2.2 Elektroda pembanding (*reference electrode*)

Elektroda pembanding merupakan suatu elektroda yang potensialnya diketahui dan stabil atau konstan saat dipakai, serta tidak sensitif terhadap komposisi larutan yang dianalisa. Elektroda pembanding tidak terpolarisasi selama analisis.

Elektroda pembanding yang biasa digunakan adalah :

- Elektroda perak klorida, $E^{\circ} = +0.222 \text{ V}$
- Elektroda kalomel jenuh $E^{\circ} = +0.246 \text{ V}$
- Elektroda kalomel normal $E^{\circ} = +0.280 \text{ V}$

Dalam penelitian ini digunakan elektroda pembanding merkuri sulfat $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ yang dicelupkan dalam K_2SO_4 jenuh.

Reaksi pada elektroda $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, adalah :



2.2.3 Elektroda Bantu (*auxiliary electrode*)

Suatu elektroda yang diperlukan untuk memperkecil kesalahan tahanan sel dalam mengontrol potensial elektroda kerja. Elektroda dibuat dari bahan kimia tidak reaktif dan bersifat konduktif serta mempunyai luas permukaan tertentu. Pada penelitian ini elektroda bantu yang digunakan adalah kawat platina yang mempunyai permukaan tempat terjadinya reaksi redoks untuk menyeimbangkan reaksi yang

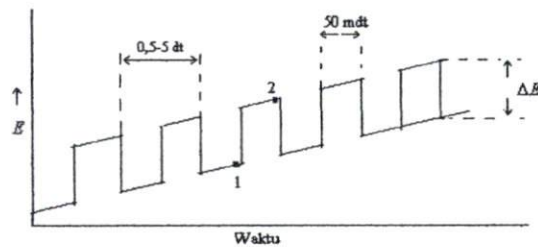
terjadi pada permukaan elektroda kerja, dan tidak membutuhkan persyaratan khusus, misalnya penghalusan (epsilon manual,2009)

2.3 Voltametri siklik (CV)

Pada voltametri siklis, pengukuran arus listrik dilakukan sebagai aluran potensial dengan rentang potensial yang memiliki potensial awal dan akhir adalah sama. Potensial awal yang diberikan pada elektroda diatur pada nilai ketika tidak ada reaksi elektrokimia yang terjadi pada permukaan elektroda kerja. Potensial kemudian dialurkan secara linier dengan laju tertentu menuju suatu nilai potensial tertentu ketika senyawa elektroaktif yang ada dalam sel elektrokimia mengalami reaksi oksidasi atau reduksi, sehingga terjadi transfer elektron pada antarmuka elektroda dan elektrolit. Transfer elektron menyebabkan arus terukur akan naik sampai pada nilai maksimal tertentu, kemudian turun kembali. Pada saat arus turun kembali, potensial dialurkan ke arah sebaliknya sehingga senyawa yang terbentuk akan teroksidasi kembali jika sebelumnya terjadi reaksi reduksi, atau sebaliknya.(Bard dan Faulkner, 1980)

2.4 *Differential pulse voltametry (DPV)*

Voltametri pulsa diferensial (VPD) merupakan teknik yang sangat berguna untuk analisis kuantitatif spesi-spesi organik dan anorganik dalam skala renik, yakni lebih kecil dari 10^{-8} M atau sekitar $1 \mu\text{g/L}$. Pada teknik ini pulsa diberikan pada elektroda kerja seperti pada gambar 3. Potensial yang diberikan naik atau turun secara linear. Arus diukur dua kali, yaitu sebelum pulsa diberikan (pada 1) dan sesaat setelah pulsa diberikan (pada 2). Arus pertama pengukuran secara otomatis dikurangkan terhadap arus kedua. Selisih dari kedua arus dialurkan terhadap potensial yang diberikan (Wang,2000).



Gambar 3. Sinyal eksitasi untuk voltametri pulsa diferensial (Wang, 2000)

2.5 Stripping (pelepasan)

Analisis pelepasan (*stripping*) adalah teknik elektrokimia yang sangat sensitif untuk pengukuran ion dalam ukuran renik. Sensitivitas yang sangat luar biasa ini adalah akibat dari tahap pemekatan (*pre-concentration*) yang efektif dengan prosedur pengukuran yang baik sehingga menghasilkan rasio sinyal yang diinginkan besar. (Wang, 2000).

Voltammetri stripping mempunyai banyak kelebihan dibandingkan dengan teknik analisa lainnya, antara lain ((NN, Voltammetry, *An Introduction In Theory*, Metrohm Ltd. CH-9100 Herisau Switzerland) :

1. Limit deteksi sangat rendah mencapai konsentrasi ($10^{-10} - 10^{-11}$ M).
2. Relatif tidak ada masalah dengan garam.
3. Spesifik dan selektif.
4. Harganya relatif murah dengan running cost yang rendah.
5. Infrastruktur yang sederhana.
6. Otomatisasi dengan kinerja yang tinggi.
7. Dapat menentukan langsung beberapa logam

Teknik voltametri stripping terdiri atas beberapa tahap (NN, *Voltammetry, An Introduction In Theory*, Metrohm Ltd. CH-9100 Herisau Switzerland), yaitu :

a. *Deposition Step* (Tahap Prekonsentrasi)

Pada tahap ini analit dipekatkan dengan cara dideposisikan pada elektoda mikro pada potensial dan waktu tertentu. Pengadukan larutan (stirrer) selama tahap ini dapat meningkatkan efisiensi proses deposisi.

b. *Quiet Step* (Tahap Tenang)

Pada tahap ini, proses pengadukan larutan dihentikan untuk beberapa saat (sekitar 10-15 s) dan sistem dibiarkan mencapai kesetimbangan.

c. *Stripping* (Pelepasan)

Pada tahap ini, terjadi pelepasan elektron kembali. Artinya, analit yang sudah menempel atau teradsorpsi dilepaskan kembali dari elektroda kerja dengan memberikan potensial mendadak atau secara tiba-tiba.

Dalam metoda lucutan anodik, elektroda mikro bertindak sebagai katoda selama tahap deposisi dan sebagai anoda selama tahap lucutan, analit dioksidasi kembali pada bentuk aslinya. Pada metoda lucutan katodik, elektroda mikro bertindak sebagai anoda selama deposisi dan sebagai katoda pada selama lucutan. Tahap deposisi dimaksudkan untuk pemekatan analit secara elektrokimia, yaitu konsentrasi analit pada permukaan elektroda mikro jauh lebih besar daripada larutan ruah. (NN, *Voltammetry, An Introduction In Theory*, Metrohm Ltd. CH-9100 Herisau Switzerland).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat Dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium elektrokimia, fakultas sains Universitas shinshu mulai bulan September 2009 – Februari 2010.

3.2 Alat Dan Bahan

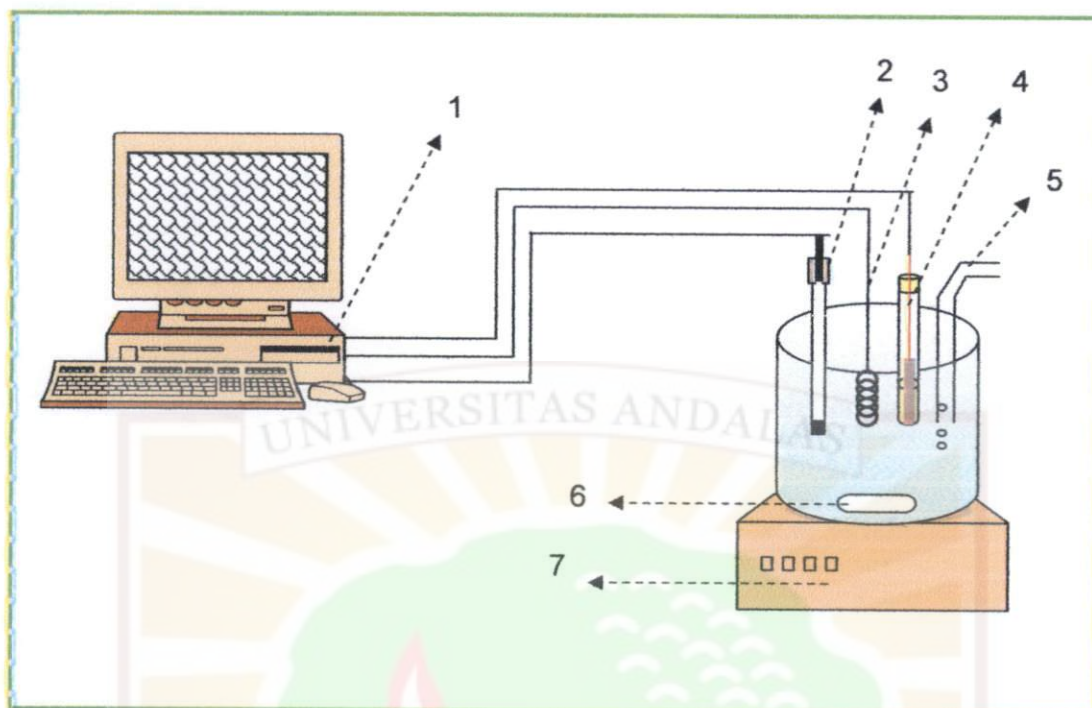
3.2.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat elektrokimia BAS 100 (Shimadzu). Sel elektrolisis yang terdiri dari tiga elektroda yaitu: elektroda kerja perak, elektroda pembanding $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ sat K_2SO_4 dan elektroda pembantu kawat platina. Ultrasonic bath (branson ultrasonic cleaner, B1200), Neraca Analitik . pH meter (Horiba, F52) , pompa vakum (advantagec, model HP 01) untuk menyaring air laut, serta peralatan gelas yang bisa digunakan di laboratorium kimia analitik.

3.2.2 Bahan

Bahan pembuat elektroda kerja antara lain kawat perak ($\phi = 0.5 \text{ mm}$) sebagai elektroda kerja, tabung kaca untuk tempat elektroda kerja, kawat tembaga sebagai pengantar dari elektroda kerja ke potensiostat, *araldit* semen sebagai pengikat elektroda kerja. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah KBr dan KI 0.1 M sebagai larutan standar. Buffer asetat 0.1 M pH 4.6 sebagai elektrolit pendukung. Serbuk Alumina $0.3 \mu\text{m}$ dan kertas amplas untuk menghaluskan permukaan elektroda.

3.2.3 Skema Peralatan



Keterangan:

1. Elektrokimia analyzer (BAS 100)
2. Elektroda pembanding ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)
3. Elektroda pembantu (Pt wire)
4. Elektroda kerja (Ag, diameter 0.5 mm)
5. Pengalir gas N_2
6. Magnetik bar
7. Magnetik stirrer

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Pembuatan Larutan Standar

3.3.1.1 Pembuatan KBr 0.1 M

Ditimbang 1.1900 g KBr dilarutkan dengan akuabides dalam 100 mL sampai tanda batas

3.3.1.2 Pembuatan KI 0.1 M

Ditimbang 1.6600 g KI dilarutkan dengan akuabides dalam 100 mL sampai tanda batas.

3.3.1.3 Pembuatan Buffer Asetat 0.1 M

Ditimbang 0.8203 g CH_3COONa ditambahkan dengan 0.571 mL CH_3COOH dilarutkan dengan akuabides dalam 100 mL dilarutkan sampai tanda batas, ukur pH larutan menggunakan pH meter.

3.3.1.4 Pembuatan NaCl 0.5 M

Ditimbang 2.9220 g NaCl dilarutkan dengan akuabides dalam 100 mL sampai tanda batas.

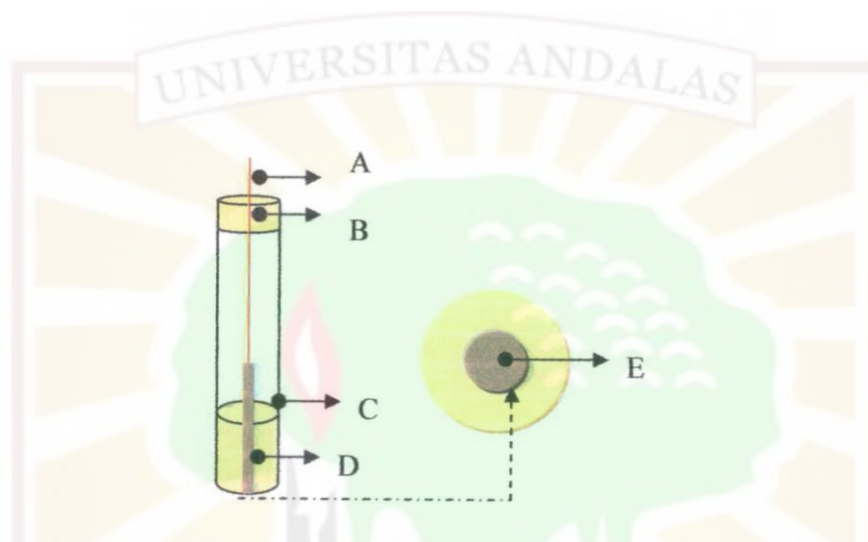
3.3.1.5 Pembuatan Na_2SO_4 0.1 M

Ditimbang 1.4198 g Na_2SO_4 dilarutkan dengan akuabides dalam 100 mL sampai tanda batas.

3.3.2 Pembuatan Elektroda Kerja

Badan elektroda perak ($\phi = 0.5 \text{ mm}$) disambungkan dengan melelehkan kawat tembaga dan di masukkan dalam tabung kaca ($\phi = 0.5 \text{ cm}$) dan diikat dengan semen araldit.

Badan elektroda yang telah diikat dengan semen araldit dikeringkan di oven suhu 40°C selama 24 ± 2 jam sampai semen araldit mengering.



Gambar 1. Elektroda perak

(A. kawat tembaga; B. semen epoxy; C. tabung kaca; D. kawat perak; E. perak diameter ($\phi = 0.5 \text{ mm}$))

3.3.3 Persiapan elektroda kerja

Sebelum digunakan untuk pengukuran permukaan elektroda kerja perak dihaluskan dengan 3 jenis kertas amplas untuk membersihkan sisa semen araldit dan dihaluskan dengan serbuk alumina ($\phi = 0.3 \mu\text{m}$). Sebelum digunakan untuk pengukuran elektroda di sonikasi dalam ultrasonic bath untuk membersihkan sisa serbuk alumina.

3.3.4 Penentuan Kinerja Elektroda Kerja

Penentuan kinerja elektroda perak terhadap larutan uji Br^- dan I^- dengan metoda voltammetri siklis, voltametri pelepasan (*stripping*) pulsa diferensial. Pada percobaan ini dilakukan penentuan potensial deposisi optimum, dan penentuan waktu deposisi optimum, pengaruh elektrolit pendukung, pembuatan kurva kalibrasi, batas deteksi, keterulangan, dan pengukuran terhadap larutan sampel.

3.3.4.1 Karakterisasi elektroda dengan siklis voltammetry

Karakterisasi dilakukan terhadap elektroda perak yang telah dibuat. Dilakukan dengan menggunakan voltametri siklik pada larutan 0.2 mM bromida dan iodida. Dimasukkan 10 mL larutan elektrolit pendukung buffer asetat pH 4.6 ke dalam voltametri sel, dialirkan gas N_2 selama ± 5 menit. Dilakukan pengukuran voltammogram blanko yaitu buffer asetat untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Setelah didapatkan voltammogram blanko, permukaan elektroda perak di perbaharui sesuai dengan prosedur 3.3.3, lalu di tentukan voltammogram bromida $2 \times 10^{-4}\text{M}$ dan Iodida $2 \times 10^{-4}\text{M}$.

3.3.4.2 Pengaruh elektrolit pendukung

Dengan menggunakan teknik voltametri pelepasan (*stripping*). Pengaruh elektrolit pendukung dipelajari dengan melakukan pengukuran terhadap larutan Br^- 0.8 mM dan I^- 0.4 μM menggunakan elektrolit pendukung buffer acetate 0.1 M pH 4.6 ;NaCl 0,5 M dan Na_2SO_4 0.1 M. Elektrolit pendukung yang memberikan arus terbesar dipilih untuk percobaan selanjutnya.

3.3.4.3 Penentuan waktu deposisi optimum pengukuran

Pengaruh waktu deposisi dipelajari dengan melakukan pengukuran larutan Br^- 0.8 mM dan I^- konsentrasi 0.4 μM menggunakan elektroda kerja perak ($\phi = 0.5$ mm) dengan variasi waktu deposisi 10 - 400 detik. Setelah pengukuran selesai, didapatkan data berupa nilai arus puncak (I_p) yang dihasilkan. Dialurkan kurva antara waktu deposisi versus arus puncak (I_p) untuk menentukan waktu deposisi optimum pengukuran.

3.3.4.4 Penentuan potensial deposisi

Dengan teknik voltametri lucutan pulsa diferensial, dilakukan elektrodposisi pada potensial (+200) sampai (-400) mV selama 60 detik terhadap larutan Br^- 0.8 mM dan 360 detik terhadap larutan I^- 0.4 μM dengan elektrolit pendukung buffer asetat 0,1 M pH 4.6 menggunakan elektroda kerja perak ($\phi = 0.5$ mm).. Potensial yang memberikan arus terbesar adalah potensial optimal.

3.3.4.5 Penentuan Kebolehulangan Pengukuran

Kebolehulangan pengukuran dilakukan untuk mengetahui kinerja elektroda kerja yang telah dibuat. Pada tahap ini analit KBr dan KI diukur dengan konsentrasi tetap secara berulang-ulang dengan menggunakan elektroda yang sama sehingga diperoleh nilai arus puncak yang berbeda dari nilai arus puncak awal.

Deviasi standar relatif ditentukan dengan rumus:

$$SD_{\text{relatif}} = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Dimana s adalah deviasi standar dan \bar{x} adalah nilai rata-rata pengukuran.

3.3.4.6 Pembuatan kurva kalibrasi

Untuk mengetahui daerah konsentrasi Br^- dan I^- yang dapat diukur maka dibuat kurva kalibrasi pada beberapa konsentrasi. Pengukuran ini dilakukan pada 3 daerah konsentrasi Br^- , yakni pada konsentrasi 1-10 μM , 10-100 μM dan 0,1-1 mM dan I^- pada daerah konsentrasi 0-1 μM , 1-10 μM dan 10-100 μM dengan menggunakan teknik DPSV dengan kondisi optimum pengukuran. Konsentrasi yang memberikan hubungan yang linier adalah rentang konsentrasi kerja elektroda.

3.3.4.7 Batas deteksi

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran arus puncak pada rentang konsentrasi larutan KBr dan KI terkecil dengan menggunakan metode DPSV. Kemudian limit deteksi pengukuran yang merupakan konsentrasi terkecil yang masih dapat memberikan sinyal analit yang terukur oleh instrumen diperoleh dengan rumus:

$$LD = \frac{3S_B}{\text{kemiringan}}$$

3.3.5 Penentuan Br^- dan I^- dalam air laut.

Elektroda perak yang telah di *polish* dengan kertas amplas dan serbuk alumina ($\phi = 0.3 \mu\text{m}$) digunakan untuk penentuan kadar Br^- dan I^- dalam sampel nyata. Sampel nyata yang digunakan adalah air laut dari samudra Pasifik yang diambil $\pm 10 \text{ Km}$ dari

pantai di Shirahama, Jepang. Sampel air laut ini disaring terlebih dahulu menggunakan *mixed cellulose ester* membran diameter $0.45\ \mu\text{m}$ (Advantec, membran filter, 81117100). Untuk pengukurannya, sejumlah 10 mL air laut ditambahkan 90 mL buffer asetat 0.1M. 10 mL larutan sampel dimasukkan ke dalam sel. Kemudian dialirkan gas nitrogen selama 5 menit agar semua oksigen terlarut keluar dari dalam larutan. Dan diukur menggunakan metoda voltametri *stripping* pulsa diferensial dengan kondisi optimum pengukuran. Penentuan Br^- dan I^- dalam air laut menggunakan metoda penambahan standar (*standard addition*).

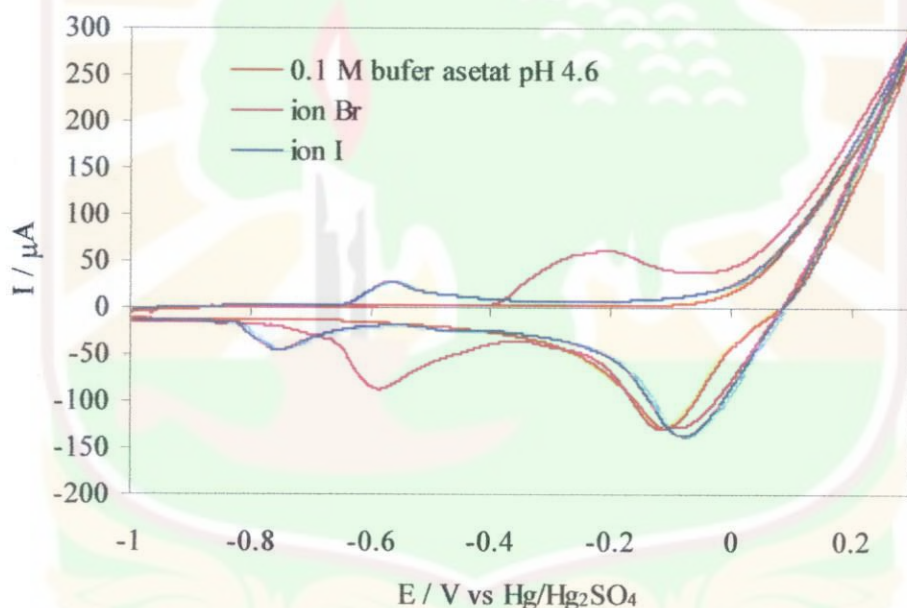


BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Voltammogram siklis dari Ion bromida⁻ dan I⁻

Pengukuran arus puncak anodik (i_{pa}) dan arus puncak katodik (i_{pc}) dari Ion bromida dan iodida dapat dilihat pada voltammogram siklik (gambar 4). Arus puncak diukur dari garis dasar (*baseline*) masing-masing voltammogram. Pengamatan voltammogram siklik dilakukan pada rentang potensial -1.0 V sampai 0.3 V versus Hg/Hg₂SO₄ dengan *scan rate* 0.1 V



Gambar 4. Voltammogram siklik ion bromida dan iodida 0.2 mM. Scan rate 0.1 V/s; scan potensial -1V sampai +0.3 V; elektrolit pendukung buffer asetat 0.1 M pH 4.6; elektroda kerja perak (diameter 0.5 mm)

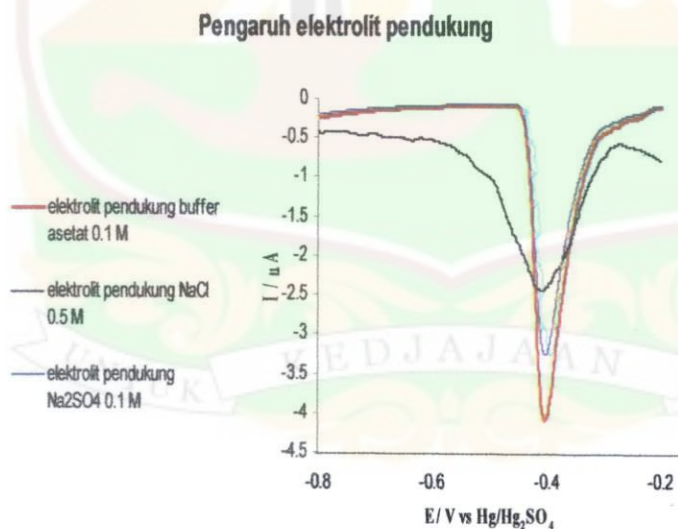
Voltamogram siklis Ion bromida dan iodida 2×10^{-4} M dan voltamogram larutan elektrolit pendukung buffer asetat 0.1 M pH 4 menggunakan elektroda perak

yang di *polish* pada setiap pengukuran dapat dilihat pada Gambar 4. Dari gambar ini terlihat puncak redoks pada rentang potensial -1.0 V sampai +0.3 V. Voltamogram siklis ion bromida dan iodida memberikan potensial puncak anodik (E_{pa}) ion bromida dan iodida yaitu -0.215 dan -0.567 V dan potensial puncak katodik (E_{pc}) Ion bromida dan I⁻ yaitu -0.604 dan -0.780 V.

Berdasarkan gambar 4 juga dapat dilihat bahwa adanya elektrolit pendukung buffer asetat 0.1 M pH 4.6 tidak mengganggu analisis ion bromida dan iodida karena tidak memberikan arus puncak pada daerah potensial pengukuran.

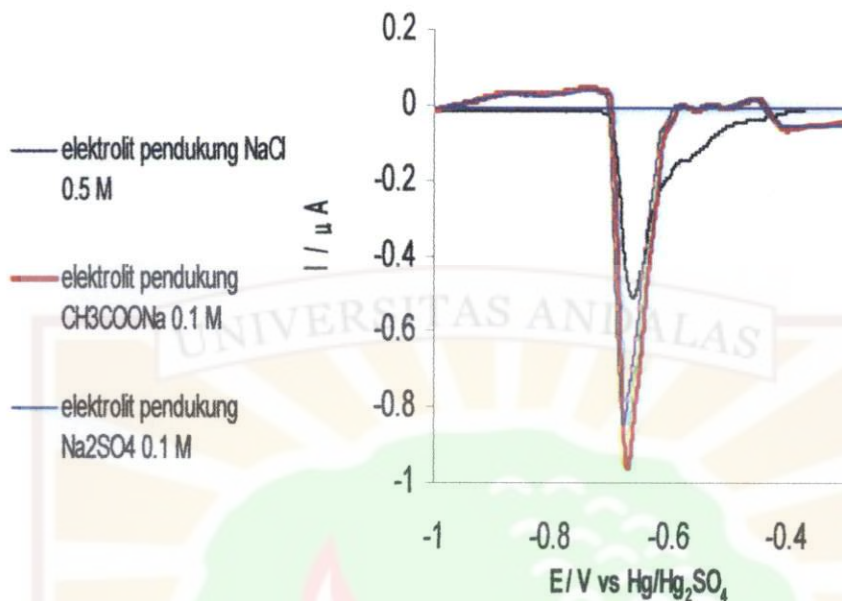
4.2 Pengaruh elektrolit pendukung

Larutan elektrolit yang digunakan adalah buffer asetat 0.1 M pH 4.6, NaCl 0,5 M dan Na₂SO₄ 0,1 M. Voltamogram pengaruh larutan elektrolit terhadap arus yang dihasilkan dapat dilihat pada gambar 5.a untuk pengukuran ion bromida dan 5.b untuk pengukuran ion iodida.



Gambar 5.a Pengukuran Ion bromida 0.8 mM dengan berbagai elektrolit pendukung secara voltametri lucutan pulsa diferensial. Waktu deposisi 30 detik. Potensial deposisi -0.2 V

Variasi elektrolit pendukung



Gambar 5.b Pengukuran ion iodida $0.4 \mu\text{M}$ dengan berbagai elektrolit pendukung secara voltametri lucutan pulsa diferensial. Waktu deposisi 30 detik. Potensial deposisi -0.2 V

Voltamogram memperlihatkan bahwa elektrolit pendukung buffer asetat 0.1 M pH 4.6 memberikan arus puncak ion bromida dan iodida adalah -4.03 dan $-0.93 \mu\text{A}$ secara berurutan. Elektrolit Na_2SO_4 0.1 M memberikan arus puncak sedikit lebih rendah dari buffer asetat 0.1 M pH 4.6 yaitu $-3.53 \mu\text{A}$ untuk pengukuran ion bromida dan $-0.82 \mu\text{A}$ untuk pengukuran ion iodida. Sedangkan NaCl 0.5 M memberikan tinggi arus puncak paling rendah untuk pengukuran ion bromida dan iodida, yaitu $-2.42 \mu\text{A}$ dan $-0.48 \mu\text{A}$ secara berurutan. Dengan demikian, dalam penelitian ini digunakan buffer asetat 0.1 M pH 4.6 sebagai elektrolit pendukung karena memberikan arus puncak pengukuran yang lebih besar.

Tabel 1. Pengaruh elektrolit pendukung terhadap ion bromida dan iodida

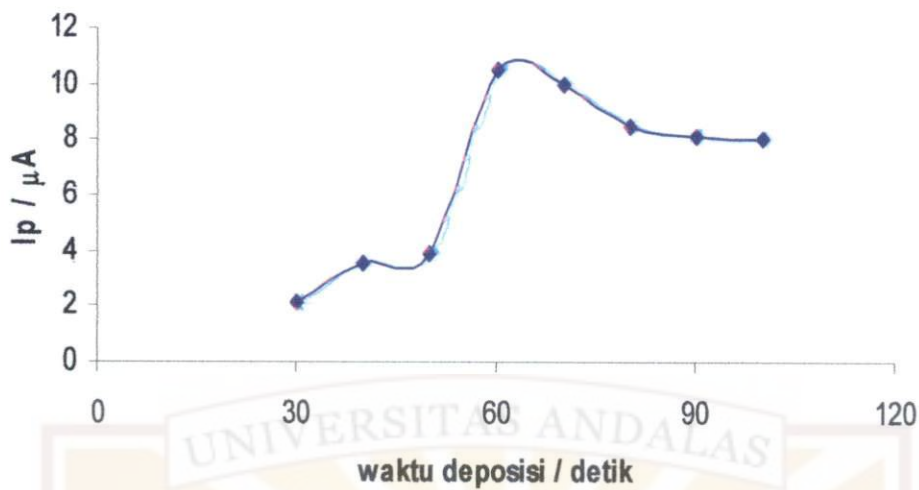
Elektrolit Pendukung	Ion Halogen			
	Ion bromida		Ion iodide	
	E_p , V	I_p , μA	E_p , V	I_p , μA
0.5 M NaCl	-0.419	-2.42	-0.668	-0.48
0.1 M CH_3COONa	-0.407	-4.03	-0.674	-0.93
0.1 M Na_2SO_4	-0.416	-3.53	-0.682	-0.82

Ket. Konsentrasi ion bromida 0.8 mM dan ion iodida 0.4 μM ; waktu deposisi = 30 detik; potensial deposisi = -0.2 V. Elektrolit pendukung : 0.5 M NaCl; 0.1 M Na_2SO_4 dan 0.1 M bufer asetat pH 4.6

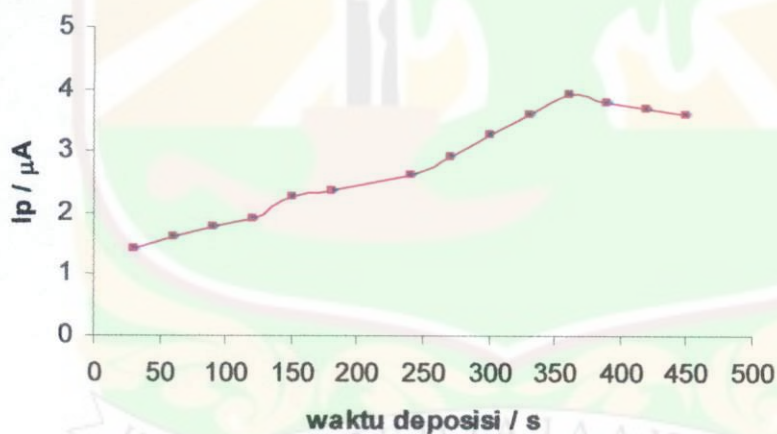
Biasanya elektrolit pendukung berupa garam yang larut dalam pelarutnya dan inert terhadap zat elektroaktif yang diukur serta hasil elektrolisisnya (Gosser, 1993). Dalam penelitian ini, elektrolit pendukung yang memberikan arus paling besar adalah larutan buffer asetat 0,1 M pH 4.6. Penggunaan larutan NaCl 0,5 M dan Na_2SO_4 0.1 M memberikan arus puncak yang paling kecil, disebabkan oleh adanya deposisi ion klorida dan sulfida yang berlebih ke permukaan elektoda yang menghalangi deposisi dari ion bromida dan iodida sehingga respon arus untuk pengukuran ion bromida dan iodida berkurang (Propst, 1977)

4.3 Penentuan Waktu Deposisi Optimum

Dalam penelitian, ini waktu deposisi yang digunakan adalah 30 – 110 detik untuk pengukuran ion bromida dan 30 – 450 detik untuk pengukuran ion iodida. Data dan kurva arus puncak lucutan pada berbagai waktu deposisi berturut-turut dapat dilihat pada gambar 6 a dan 6b .



Gambar 6a. Kurva hubungan waktu deposisi dengan arus puncak pengukuran ion bromida 0.8 mM. Potensial deposisi -0.2 V.



Gambar 6b. Kurva hubungan waktu deposisi dengan arus puncak pengukuran ion iodida 0.4 μM . Potensial deposisi -0.2 V

Gambar 6a dan 6b tersebut menunjukkan bahwa semakin lama waktu deposisi, semakin besar arus yang dihasilkan dan maksimum tercapai waktu deposisi 60 detik

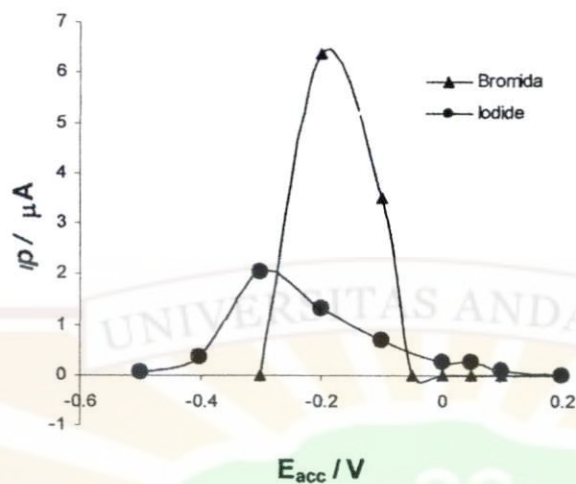
untuk pengukuran ion bromida dan 360 detik untuk pengukuran ion iodida dengan elektrolit pendukung larutan buffer asetat 0.1 M pH 4.6.

Waktu deposisi sangat berpengaruh terhadap tinggi arus puncak lucutan. Semakin lama waktu deposisi, semakin banyak pula jumlah ion ion bromida dan ion iodida yang mencapai permukaan elektroda (Wang, 2000). Demikian juga halnya yang terjadi pada percobaan ini, puncak arus meningkat dan maksimum tercapai pada waktu deposisi 60 detik untuk ion bromida dan 360 detik untuk ion iodida. Akan tetapi, pada waktu deposisi 70 - 100 detik untuk ion bromida dan 400 - 500 detik untuk ion iodide arus bahkan semakin menurun. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut :luas permukaan elektroda sangat terbatas, sehingga jumlah ion ion bromida dan iodida yang dapat mencapai permukaan elektroda juga terbatas. Dengan demikian, arus yang dihasilkan pada waktu deposisi yang terlalu lama tidak memberikan arus yang semakin besar. Dalam penelitian ini, untuk waktu deposisi yang terlalu lama, maka arus yang dihasilkan semakin menurun. Karena dengan semakin lama waktu deposisi, seharusnya semakin banyak ion bromida dan iodida yang terdeposisi ke permukaan elektroda, tetapi karena permukaan elektroda terbatas sehingga jumlah ion bromida dan iodida yang terdeposisi juga terbatas.

4.4 Penentuan potensial deposisi

Kurva larutan ion bromida 0.8 mM, ion iodida 0.4 μ M dalam buffer asetat 0.1 M pH 4.6 setelah dilakukan deposisi selama 60 detik dan 360 detik untuk pengukuran ion bromida dan iodida secara berurutan, pada berbagai potensial deposisi dapat dilihat pada gambar 7. Data potensial deposisi dan arus puncak lucutan yang dihasilkan dapat dilihat pada table 2. Pada voltamogram terlihat bahwa potensial yang memberikan

arus puncak tertinggi untuk ion bromida dan iodida adalah - 200 mV dan - 300 mV secara berurutan.



Gambar 7. Kurva hubungan arus dengan variasi potensial deposisi.

Ket. Konsentrasi ion bromida 0.8 mM dan ion iodida 0.4 μM . Elektrolit pendukung buffer asetat 0.1 M pH 4.6

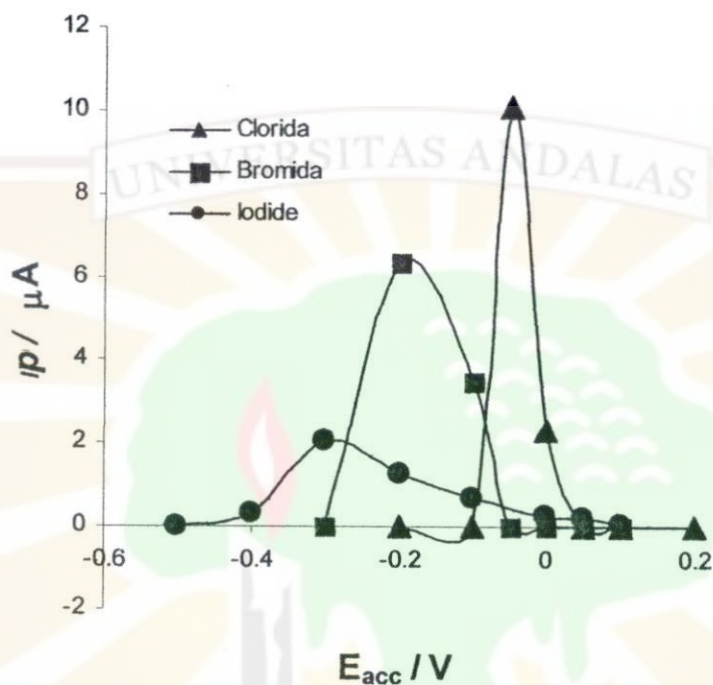
Tabel 2. Data hubungan arus dengan potensial deposisi

Ion bromida		Ion iodida	
E_{acc} / V	$I_p / \mu A$	E_{acc} / V	$I_p / \mu A$
0.2	0	0.2	0
0.1	0	0.1	0.08
0.05	0	0.05	0.24
0	0	0	0.26
-0.05	0	-0.1	0.68
-0.1	3.5	-0.2	1.3
-0.2	6.37	-0.3	2.05
-0.3	0	-0.4	0.35
		-0.5	0

Penentuan potensial deposisi pada potensial +200 mV sampai -500 mV terhadap $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ dimaksudkan untuk membuktikan bahwa pada saat deposisi terjadi reaksi kimia. Elektrodeposisi yang dilakukan pada potensial tersebut dimaksudkan untuk mempertahankan ion bromida dan iodida dengan muatan 1-. Dengan demikian ion bromida dan iodida akan terdeposisi pada permukaan elektroda dalam bentuk endapan AgBr dan AgI (Irving shain, 1961) .

Pengukuran arus dilakukan pada saat lucutan (*stripping*), yaitu lepasnya ion bromida dan iodida dari permukaan elektroda. Pada kurva (gambar 7) terlihat bahwa potensial deposisi yang memberikan arus tertinggi adalah pada potensial -200 mV untuk ion bromida dan - 300 mV untuk ion iodida. Hal ini dapat diterangkan sebagai berikut. Pada potensial < -200 mV, mungkin sebagian ion bromida telah teroksidasi menjadi Br_2 sehingga hanya sedikit jumlah ion bromida yang ada pada permukaan elektroda. Pada potensial < -300 mV, mungkin sebagian ion iodida telah teroksidasi menjadi I_2 sehingga hanya sedikit jumlah ion iodida yang ada pada permukaan elektroda. Pada potensial > -200 mV jumlah muatan negatif pada permukaan elektroda semakin banyak, sehingga ada daya tolak elektrostatis dari elektroda yang bermuatan negatif tersebut terhadap ion bromida yang juga bermuatan negatif. Hal yang sama juga terjadi untuk ion iodida, dimana dengan potensial deposisi > -300 mV arus puncak yang terbentuk makin kecil, sedangkan pada potensial deposisi -300 mV tidak teramati adanya arus puncak ion bromida. Hal ini menunjukkan bahwa ion bromida telah teroksidasi menjadi Br_2 sehingga tidak terdeposisi pada permukaan elektroda.

Anion yang diasumsikan mengganggu adalah anion segolongan yaitu senyawa halogen karena memiliki sifat yang hampir sama. Dalam penelitian ini, dilakukan pengukuran larutan yang mengandung ion klorida dengan konsentrasi 0.5 mM dengan variasi potensial deposisi (data pada table 3 dan gambar 8).



Gambar 8. Kurva hubungan arus dengan variasi potensial deposisi.

Ket. Konsentrasi ion bromida 0.8 mM, ion iodida 0.4 μM dan ion klorida 0.5 mM. Elektrolit pendukung buffer asetat 0.1 M pH 4.6

Tabel 3. Data hubungan arus dengan potensial deposisi pengukuran ion bromida, iodida dan klorida.

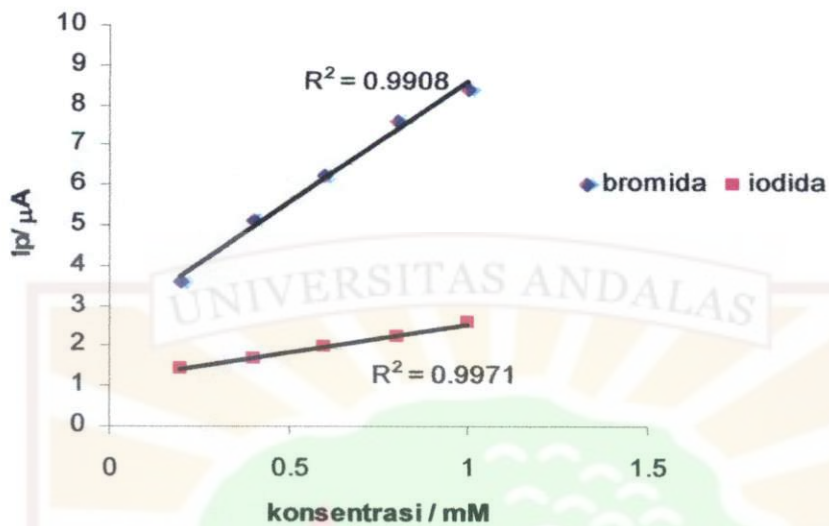
Ion klorida		Ion bromida		Ion iodida	
E_{acc} / V	$I_p (\mu A)$	E_{acc} / V	$I_p / \mu A$	E_{acc} / V	$I_p / \mu A$
0.2	0	0.2	0	0.2	0
0.1	0	0.1	0	0.1	0.08
0.05	0	0.05	0	0.05	0.24
0	2.31	0	0	0	0.26
-0.05	10.1	-0.05	0	-0.1	0.68
-0.1	0	-0.1	3.5	-0.2	1.3
-0.2	0	-0.2	6.37	-0.3	2.05
		-0.3	0	-0.4	0.35
				-0.5	0

Dari table 3 dapat dilihat bahwa pada potensial 0 mV memberikan arus puncak yang besar untuk ion klorida dan pada potensial -200 mV tidak ada arus puncak . Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa ion klorida tidak mengganggu analisis ion bromida pada potensial deposisi -200 mV dan ion iodida pada potensial deposisi -300 mV (Aleksandrova,2000).

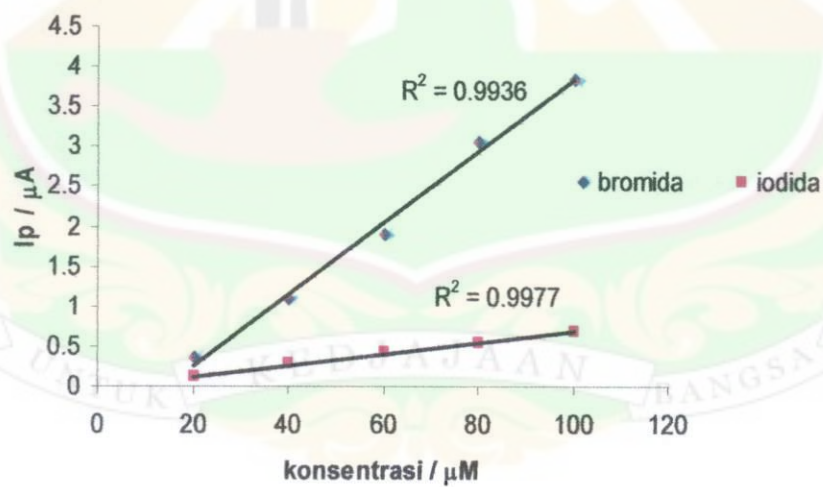
4.5 Pembuatan kurva kalibrasi

Untuk mengetahui daerah konsentrasi ion bromida dan iodida yang dapat diukur maka dibuat kurva kalibrasi pada beberapa selang konsentrasi. Pengukuran ini dilakukan pada 3 daerah konsentrasi ion bromida dan , yakni pada 3 rentang konsentrasi 1 sampai 10 μM , 10 sampai 100 μM dan 0,1 sampai 1 mM dengan menggunakan teknik voltametri lucutan pulsa diferensial dengan kondisi optimum

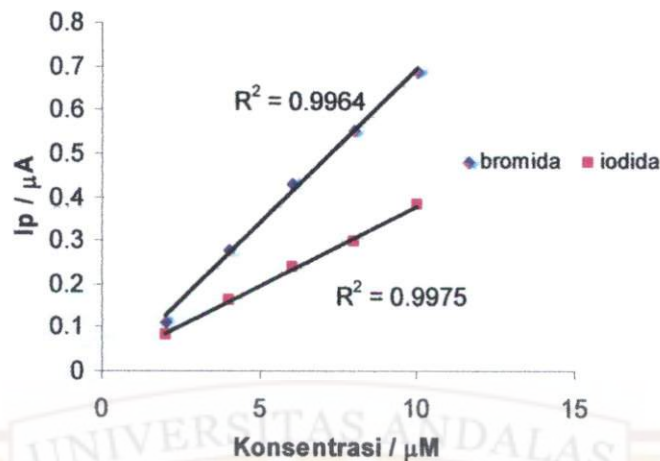
pengukuran. Gambar 9 ; 10 ; dan 11 berturut-turut menunjukkan kurva kalibrasi untuk rentang konsentrasi 2 sampai 10 μM , 20 sampai 100 μM dan 0,2 sampai 1 mM.



Gambar 9. kurva kalibrasi rentang konsentrasi 0.2 sampai 1 mM



Gambar 10. kurva kalibrasi rentang konsentrasi 20 sampai 100 μM



Gambar 11. kurva kalibrasi rentang konsentrasi 2 sampai 10 μM

Berdasarkan kurva diatas, nilai tetapan korelasinya menunjukkan nilai yang baik, yakni 0.9908; 0.9936 dan 0.9964 untuk pengukuran ion bromida dan 0.9971; 0.9977 dan 0.9975 untuk pengukuran ion iodida . Hal ini berarti elektroda kerja yang dibuat menunjukkan kelinearan yang baik pada selang konsentrasi tersebut. Voltamogram lucutan pulsa diferensialnya dapat dilihat pada lampiran 1a dan 1b.

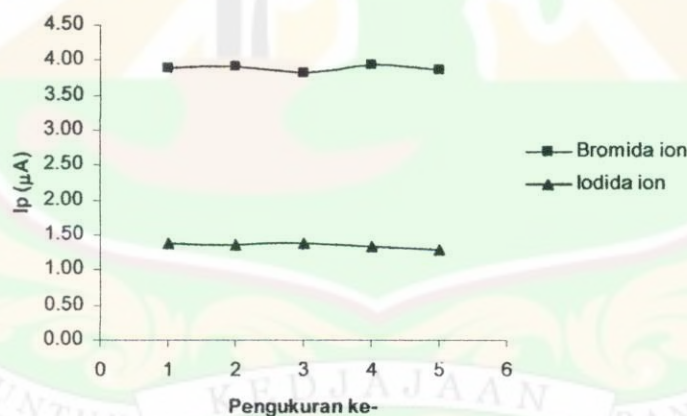
4.6 Kebolehulangan Pengukuran

Konsistensi pengukuran dilakukan dengan cara mengukur secara berulang-ulang nilai arus puncak katodik larutan KBr dan KI. Pengukuran ini dilakukan sebanyak 5 kali pada larutan KBr 0.8 mM dan KI 0.4 μM dengan menggunakan teknik voltametri lucutan(*stripping*) pulsa diferensial dengan kondisi optimum pengukuran. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Tabel 4 dan Gambar 12.

Tabel 4. Tabel kebolehlulangan pengukuran ion bromida dan ion iodida

Pengukuran ke	Arus puncak (μA)	
	Ion bromida	Ion iodida
1	3.88	1.39
2	3.91	1.37
3	3.81	1.38
4	3.94	1.33
5	3.89	1.35
rata-rata	3.89	1.36

Berdasarkan Tabel 4 diatas, diperoleh nilai arus puncak rata-rata untuk pengukuran ion bromida dan ion iodida adalah 3.89 dan 1.36 μA , dengan standar deviasi relatif sebesar 1.2 dan 1.76 %. Nilai standar deviasi yang kecil ini menunjukkan bahwa elektroda perak yang digunakan mempunyai kebolehlulangan pengukuran yang baik.



Gambar 12. Grafik kebolehlulangan pengukuran ion bromida 0.8 mM dan ion iodida

0.4 μM .

4.7 Limit Deteksi

Limit deteksi ditentukan untuk mengetahui batas terkecil konsentrasi yang masih memberikan sinyal analit terukur pada elektroda perak yang telah dibuat. Limit deteksi ini ditentukan dari persamaan garis kurva kalibrasi dengan daerah konsentrasi terkecil. Limit deteksi adalah jumlah atau konsentrasi terkecil analit yang secara statistik dapat terdeteksi. *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) mendefinisikan limit deteksi sebagai konsentrasi terkecil analit yang memberikan sinyal secara signifikan lebih besar daripada sinyal reagen blanko (Harvey, 2000). Dalam penelitian ini limit deteksi pengukuran ion bromida dan iodida adalah 0,5 dan 0.2 μM secara berurutan, dari perhitungan yang dijelaskan pada lampiran 2 dan 3.

4.8 Pengukuran larutan sampel

Elektroda perak yang telah di *polish* dengan kertas amplas dan serbuk alumina ($\phi = 0.3 \mu\text{m}$) digunakan untuk penentuan kadar ion bromida dan iodida dalam sampel nyata. Sampel nyata yang digunakan adalah air laut dari samudra Pasifik yang diambil $\pm 10 \text{ Km}$ dari pantai di Shirahama, Jepang. Sampel air laut ini disaring terlebih dahulu menggunakan *mixed cellulose ester* membran diameter 0.45 μm (Advantec, membran bromidaan filter, 81117100). Larutan ini kemudian diencerkan 10 kali dengan elektrolit pendukung, 0.1M buffer asetat pH 4.6 dan larutan tersebut digunakan untuk pengukuran.

Untuk pengukurannya, sejumlah 10 mL larutan sampel dimasukkan ke dalam sel. Kemudian dialirkan gas nitrogen selama 5 menit agar semua oksigen terlarut keluar dari dalam larutan. Diukur menggunakan metoda voltametri *stripping* pulsa

diferensial. Penentuan ion bromida dan iodida dalam air laut menggunakan metoda penambahan standar(*standard adition*). Kondisi pengukuran ion bromida dalam air laut adalah waktu deposisi 60 detik dan potensial deposisi -200 mV. Sedangkan kondisi pengukuran ion iodida dalam sampel air laut adalah waktu deposisi 360 detik dan potensial deposisi -300 mV. Setelah diperoleh voltamogramnya sampel, ditambahkan standar ion bromida ke dalam sel dengan konsentrasi 0.1 ; 0.2 ; dan 0.3 mM dan diperlakukan sama dengan sampel dan akhirnya diperoleh voltamogram untuk penambahan standar. Untuk pengukuran ion iodida, setelah voltammogram sampel didapatkan, ditambahkan standar ion iodida ke dalam sel dengan konsentrasi 0.2 ; 0.4 dan 0.6 μM dan akhirnya diperoleh voltammogram untuk penambahan standar.(lampiran 4 dan 5)

Tabel 5. Konsentrasi ion bromida dan iodida dalam air laut

	Ion Halogen	
	Ion bromida	Ion Iodida
Konsentrasi (mM)	0.35 mM	< L_D
RSD	10.20%	
R^2	0.9796	

Dari hasil analisis, didapatkan bahwa kandungan ion bromida dalam sampel air lautan pasifik, Shirahama adalah 0.35 mM. Sedangkan kandungan ion iodida dalam sampel air lautan pasific Shirahama sangat kecil sehingga tidak terukur menggunakan elektroda perak. Pengaruh matrix dari ion klorida juga sangat besar karena konsentrasi ion klorida dalam air laut 0.5 mM. Kemungkinan permukaan elektroda perak sudah tertutupi oleh ion klorida membentuk endapan AgCl sehingga menghalangi ion iodida untuk terdeposisi ke permukaan elektroda.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan yaitu “Analisa bromida dan iodida dalam air laut dengan metoda Differential Pulse Stripping Voltammetry (DPSV)” dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Elektroda perak bisa digunakan sebagai sensor dalam pengukuran bromida dan iodida dalam air laut.
2. Elektrolit pendukung buffer asetat memberikan arus puncak yang lebih besar dalam analisa bromida dan iodida dibandingkan dengan NaCl 0.5 M dan Na₂SO₄ 0.1 M. Urutan nya : NaCl 0.5 M < Na₂SO₄ 0.1 M < CH₃COONa 0.1 M
3. Potensial deposisi optimum pengukuran Bromida dan Iodida adalah pada potensial -200 mV dan -300 mV secara berurutan.
4. Waktu deposisi optimum pengukuran bromida dan iodida adalah 60 detik dan 360 detik secara berurutan.
5. Standar deviasi relatif larutan standar bromida 0.8 mM dan iodida 0.4 µM (n = 5) adalah 1.2 % dan 1.76 % secara berurutan.
6. Limit deteksi pengukuran bromida dan iodida adalah 0.5 dan 0.2 µM secara berurutan.
7. Konsentrasi bromida dalam sampel air laut, pantai Shirahama, Jepang adalah 0.35 mM.

8. Konsentrasi iodida dalam sampel air laut, pantai shirahama, Jepang tidak terdeteksi karena lebih kecil dari nilai limit deteksi.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka untuk penelitian selanjutnya disarankan :

1. Dalam pengukuran dianjurkan menggunakan larutan dalam keadaan *fresh*.
2. Dipelajari pengaruh ion-ion pengganggu lainnya dalam pengukuran secara differential pulse stripping voltammetry (DPSV)



DAFTAR PUSTAKA

Aleksandrova,T.P Yu.B.Klenetik. "Stripping Voltammetry Of Bromide And Iodide Ions At A Renewal Silver Electrodes". Journal Of Analytical Chemistry.(2000).55.590-593.

Bard, A.J., dan L.R. Faulkner, (1980): *Electrochemical Methods Fundamental and Applications*, John Wiley and Sons, New York

Eduardo.P.Borges. Determination Of Bromide Ions In Seawater Using Flow System With Chemiluminescence Detection".*Analytica Chimica Acta*. (2005),528,115-119.

Epsilon,voltammetrictechniques,<http://www.epsilon-web.net/Ec/-manual/Techniques/voltammetric> diakses tanggal 11 september 2009.

Grace Chiu and Randy Eubanks. "Spectrofotometric determination of bromide". *Mikro chimicha acta* (1989),II, 145-148

George. W.Luther,et all. " Direct Determination Of Iodide In Seawater By Cathodic Stripping Square Wave Voltammetry". *Analytical Chemistry*.(1988),60,1721-1724

Gorokhovskii.V.M "Silver Electrodes In Voltametric Methods". *Journal Of Analytical Chemistry*,(2003), 58,198-208

Irving Shain and S.P. Perone. " Application of Stripping Analysis to the Determination of Iodide with Silver Microelectrodes". *Journal of Analytical Chemistry*.(1961), 33, 325-329.

Jun Cheng, Petr Jandik. "Pulsed Amperometric Detection Of Sulfide,Cyanide,Iodide,Thiosulfate,Bromide And Thiocyanate With Microfabricated Disposable Silver Working Electrodes In Ion Chromatography". *Analytica Chimica Acta*. (2005).536, 267-274

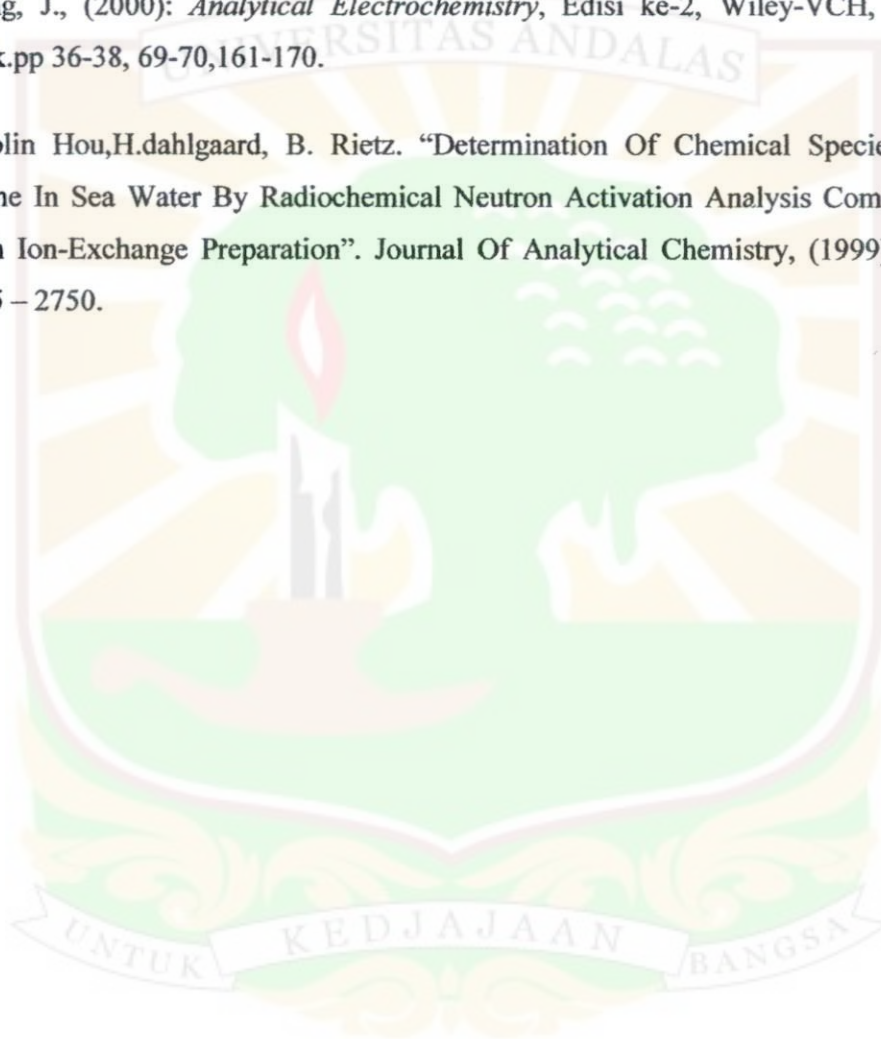
Lefevre.G ,et all. "Cuprite Modified Electrode For The Detection Of Iodide Species".Sensor And Actuators. (1999),59,113-117

Miller, J.C. dan Miller J.N., (1991): Statistika untuk kimia analitik, Edisi ke-2, terjemahan oleh Suroso, Penerbit ITB, Bandung

Proppst, R.C, "Cathodic Pulse Stripping Analysis of Iodine at the Parts-per-Billion Level"Journal of Analytical Chemistry (1977), 49, 1199-1205.

Wang, J., (2000): *Analytical Electrochemistry*, Edisi ke-2, Wiley-VCH, New York.pp 36-38, 69-70,161-170.

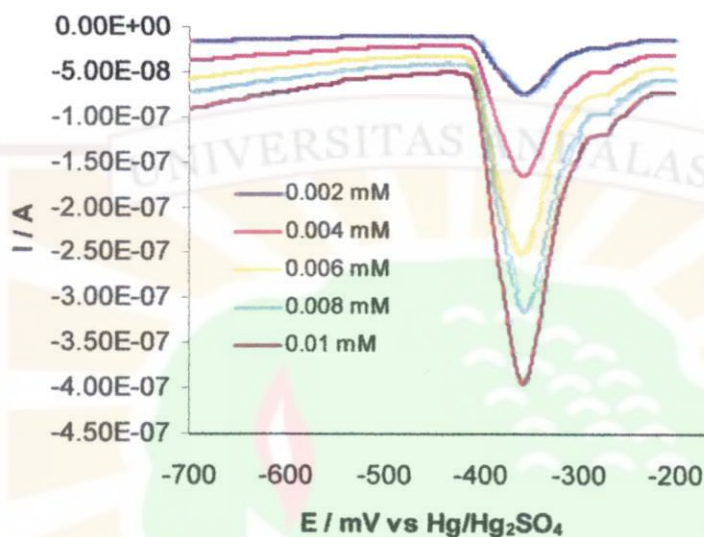
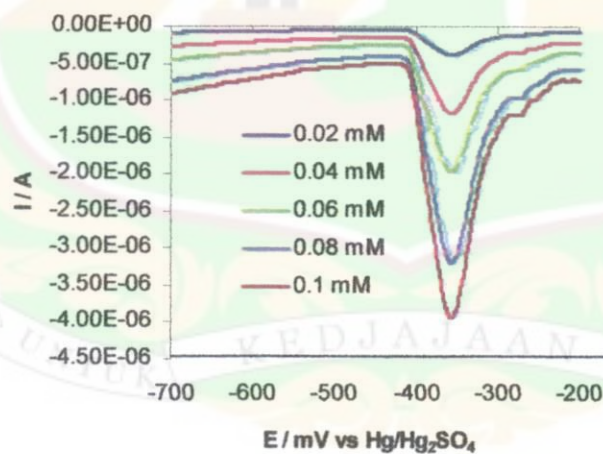
Xiaolin Hou,H.dahlgard, B. Rietz. "Determination Of Chemical Species Of Iodine In Sea Water By Radiochemical Neutron Activation Analysis Combined With Ion-Exchange Preparation". Journal Of Analytical Chemistry, (1999). 71, 2745 – 2750.



Lampiran 1

Voltammogram lucutan(*stripping*) pulsa diferensial

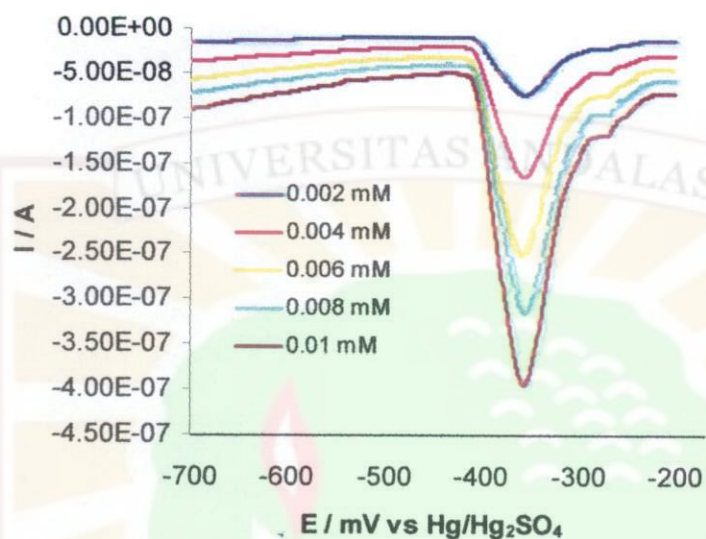
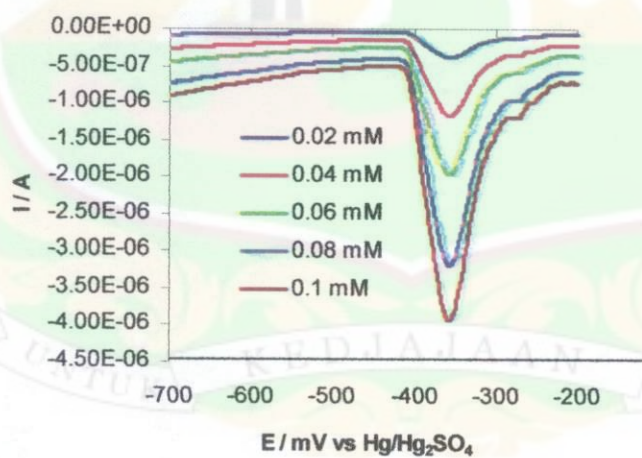
Voltamogram pulsa diferensial dari masing-masing daerah konsentrasi kurva kalibrasi:

A.1 Rentang konsentrasi Br^- 1-10 μM 2 Rentang konsentrasi Br^- 10-100 μM 

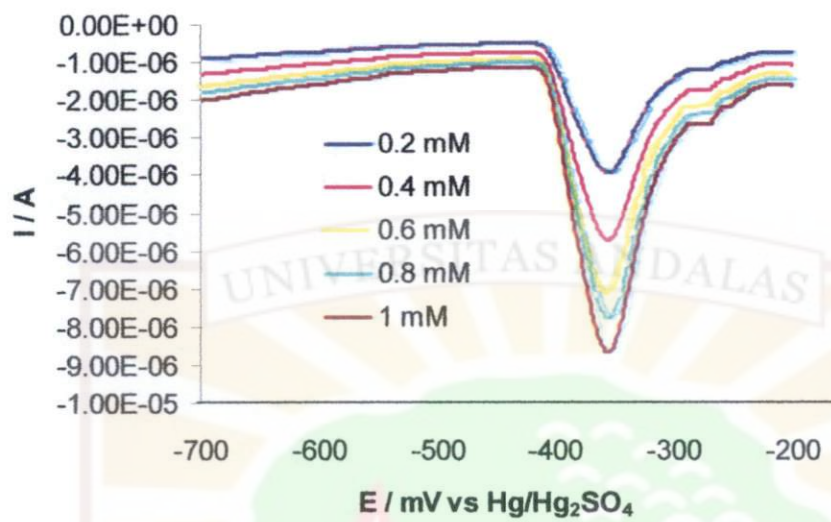
Lampiran 1

Voltammogram lucutan(*stripping*) pulsa diferensial

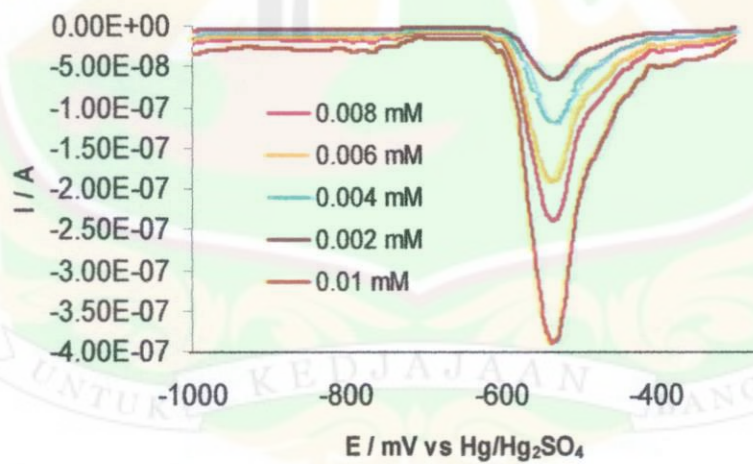
Voltamogram pulsa diferensial dari masing-masing daerah konsentrasi kurva kalibrasi:

A.1 Rentang konsentrasi Br^- 1-10 μM 2 Rentang konsentrasi Br^- 10-100 μM 

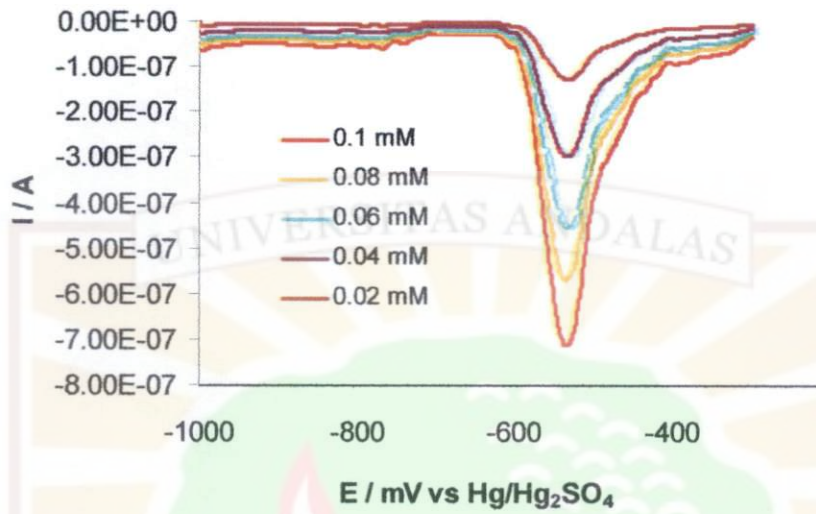
3 Rentang konsentrasi Br^- 0,1-1 mM



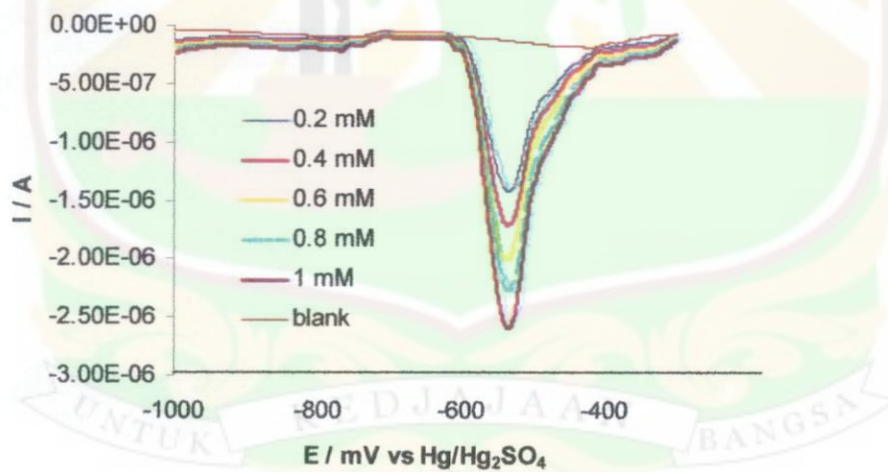
B. 1. Rentang konsentrasi I^- ,1-10 μM



2. Rentang konsentrasi Γ^- ,10-100 μM



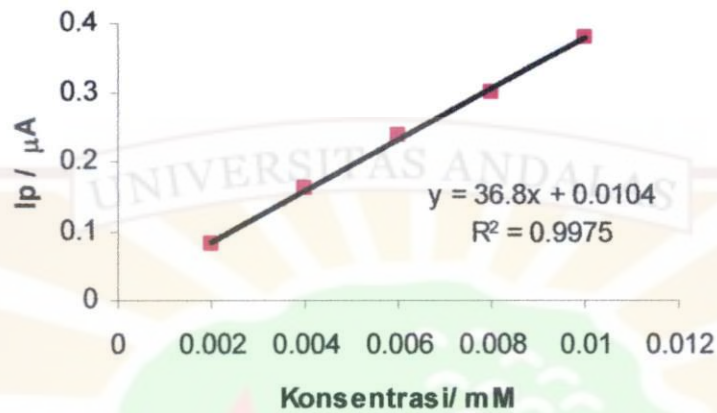
3. Rentang konsentrasi Γ^- ,0.1 - 1 mM



Lampiran 2

Penentuan limit deteksi pengukuran Bromida.

Dari persamaan regresi grafik kelinearan rentang konsentrasi 1 – 10 μM :



No	Konsentrasi (μM)	I_p (μA)
1	2	0.08
2	4	0.161
3	6	0.238
4	8	0.297
5	10	0.38
	rata-rata	1.156
	Simpangan baku (SB)	0.006143

Contoh perhitungan batas deteksi:

Simpangan baku (s_B) pengukuran larutan dihitung menggunakan persamaan adalah 0.006143. Persamaan regresi kurva kalibrasi $y = 36.8x + 0.01$, sehingga kemiringan kurva adalah 36.8. Batas deteksi (L_D) dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$L_D = \frac{3s_B}{\text{Kemiringan}} = \frac{3 \times 0.006143}{3.68} = 0.5 \mu\text{M}$$

$$Y^1 = \frac{Y_{\text{pengamatan}}}{Y^0} = \frac{792}{24100.042} = 0.0328$$

Konstanta empiris (K) dapat ditentukan dengan cara memasukkan data ke dalam persamaan regresi linier $Y = a + bX$ dengan cara memasukkan rata-rata (\bar{Y}) sebagai rata-rata data pengamatan dan memasukkan rata-rata (\bar{X}) sebagai rata-rata data pengamatan.

Pengamatan (Y)		0.0328
Pengamatan (X)		0.0328
1	0	0.0328
2	0	0.0328
3	0	0.0328
4	0	0.0328
5	0	0.0328
6	0	0.0328
7	0	0.0328
8	0	0.0328
9	0	0.0328
10	0	0.0328

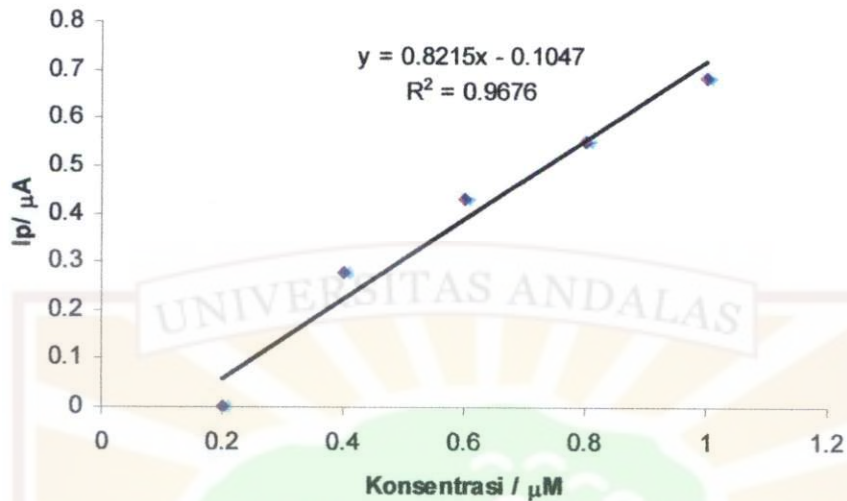


Dari persamaan regresi linier dapat ditentukan konstanta empiris (K) dengan cara memasukkan rata-rata (\bar{Y}) sebagai rata-rata data pengamatan dan memasukkan rata-rata (\bar{X}) sebagai rata-rata data pengamatan.

Gambar 5

Lampiran 3

Penentuan limit deteksi pengukuran Iodida



No	Konsentrasi (μM)	I_p (μA)
1	0.2	0
2	0.4	0.277
3	0.6	0.428
4	0.8	0.552
5	1	0.684
rata-rata		0.3882
simpangan baku (S_B)		0.0549

Contoh perhitungan batas deteksi:

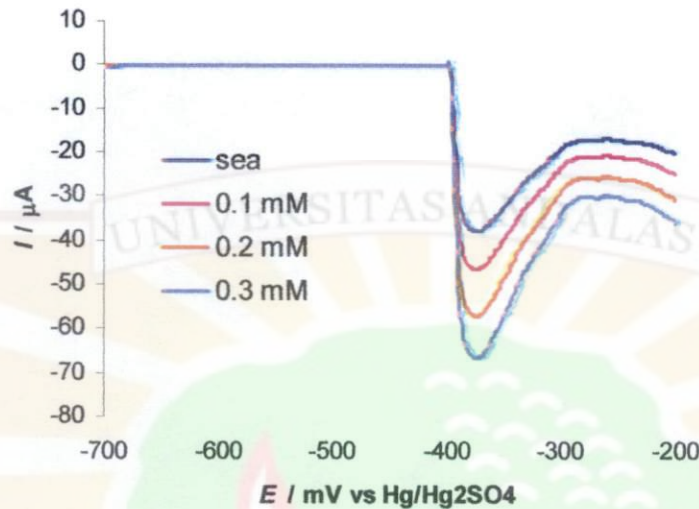
Simpangan baku (S_B) pengukuran larutan dihitung menggunakan persamaan adalah 0.0549. Persamaan regresi kurva kalibrasi $y = 0.8215x - 0.1047$, sehingga kemiringan kurva adalah 0.8215. Batas deteksi (L_D) dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$L_D = \frac{3S_B}{\text{Kemiringan}} = \frac{3 \times 0.0549}{0.8215} = 0.2 \mu\text{M}$$

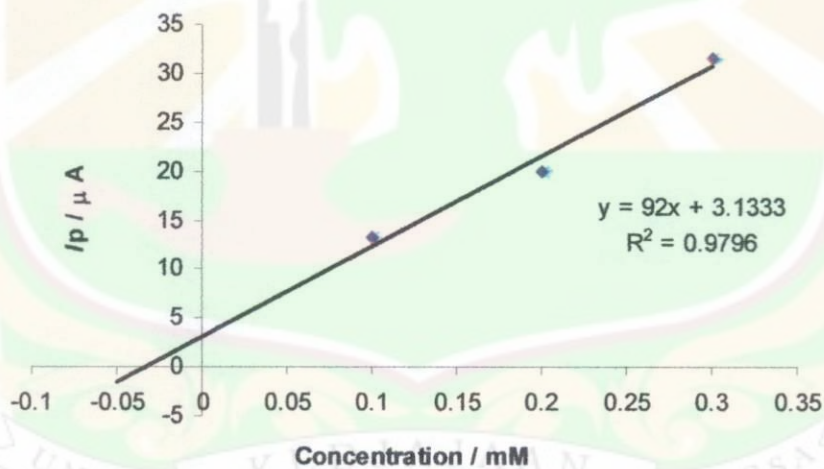
Lampiran 4

Pengukuran kandungan Br^- dalam sample air laut.

1. Pengukuran ke -1



Gambar 12. Voltammogram hasil pengukuran Br^- dalam sample air laut.

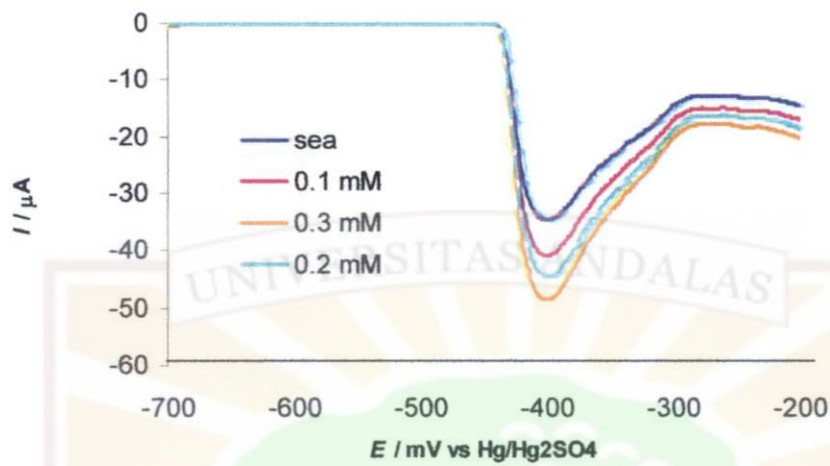
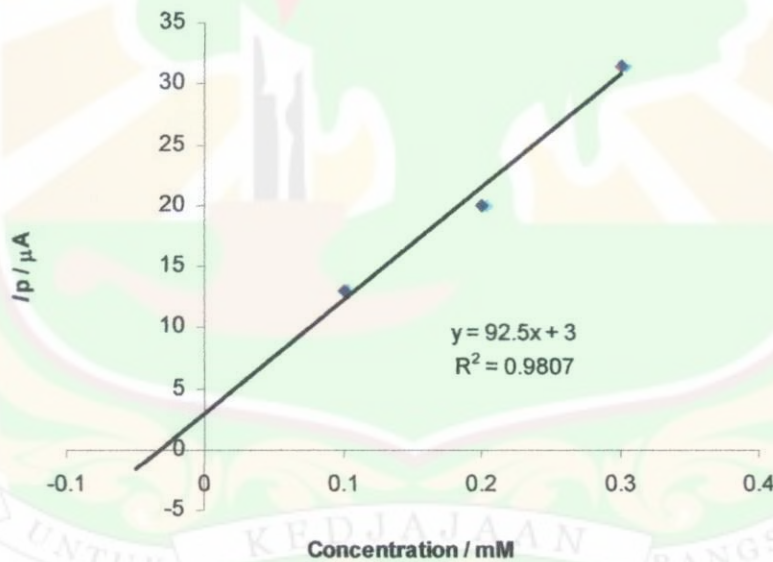


Kondisi pengukuran : Ag ($\phi = 1 \text{ mm}$) sebagai elektroda kerja. Sampel 10 mL air laut diencerkan dengan 0.1 M buffer asetat pH 4.6

Dari kurva kalibrasi didapatkan :

Konsentrasi Br^- : $0.034 \times 10 = 0.34 \text{ mM}$

2. Pengukuran ke-2

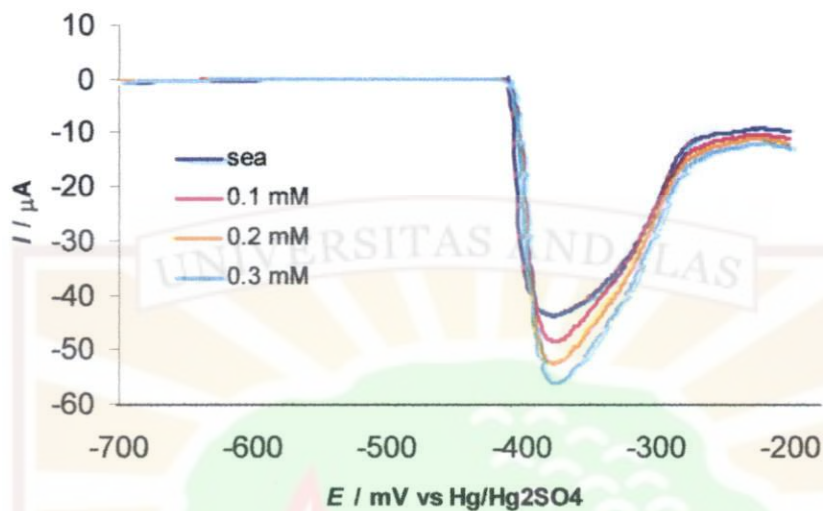
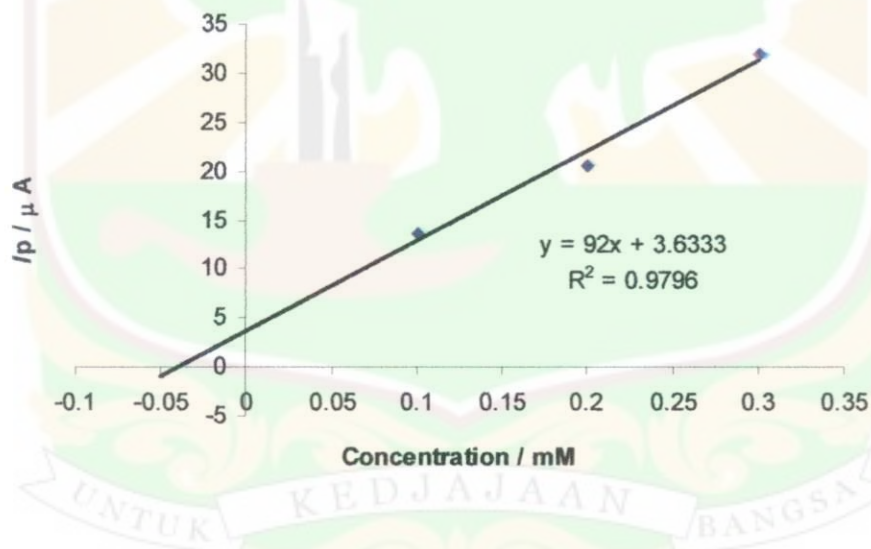
Gambar 13. Voltammogram hasil pengukuran Br^- dalam sample air laut.

Kondisi pengukuran : Ag ($\phi = 1 \text{ mm}$) sebagai elektroda kerja. Sampel 10 mL air laut diencerkan dengan 0.1 M buffer asetat pH 4.6

Dari kurva kalibrasi didapatkan :

Konsentrasi Br^- : $0.032 \times 10 = 0.32 \text{ mM}$

3. Pengukuran ke-3

Gambar 14. Voltammogram hasil pengukuran Br^- dalam sample air laut.

Kondisi pengukuran : Ag ($\phi = 1 \text{ mm}$) sebagai elektroda kerja. Sampel 10 mL air laut diencerkan dengan 0.1 M buffer asetat pH 4.6

Dari kurva kalibrasi didapatkan :

Konsentrasi Br^- : $0.039 \times 10 = 0.39 \text{ mM}$

Tabel .Data hasil pengukuran Br^- dalam air laut

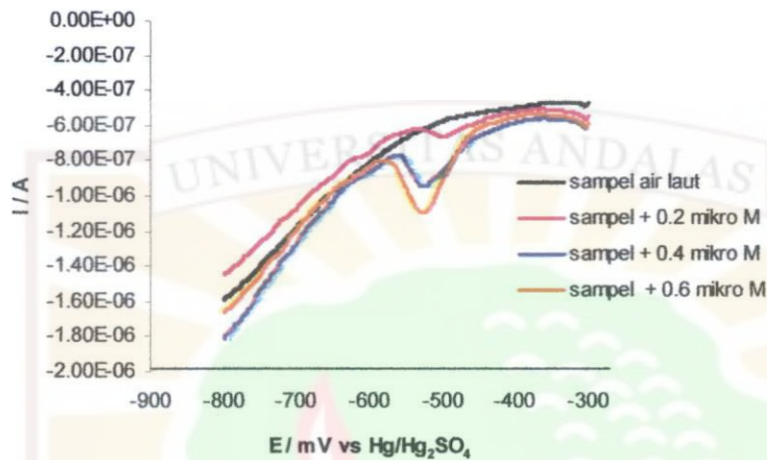
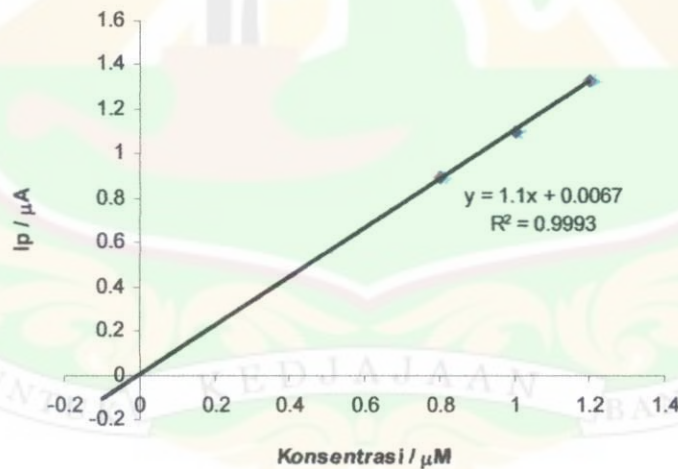
Pengukuran ke-	Konsentrasi sampel (mM)
1	0.34
2	0.32
3	0.39
Rata-rata	0.35
Standar deviasi	0.036
Relative standar deviasi (%)	10.20%



Lampiran 5

Pengukuran kandungan Γ^- dalam sampel air laut

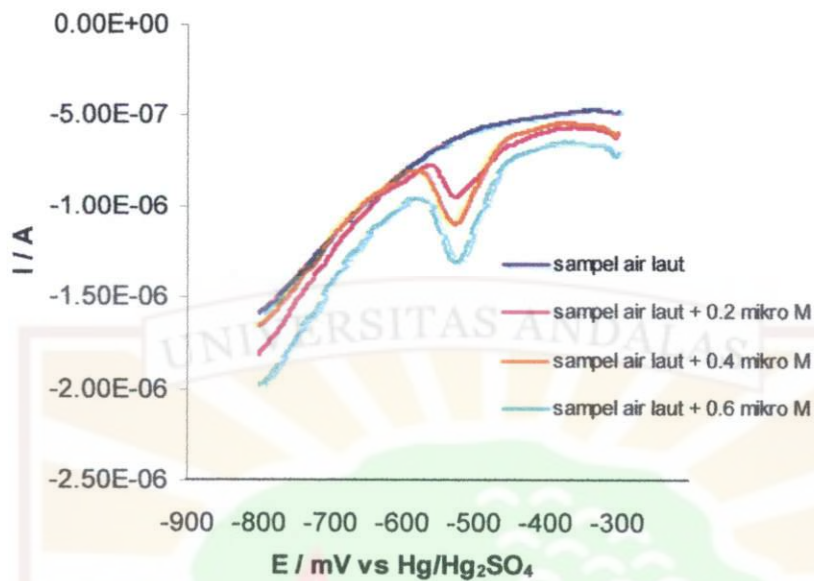
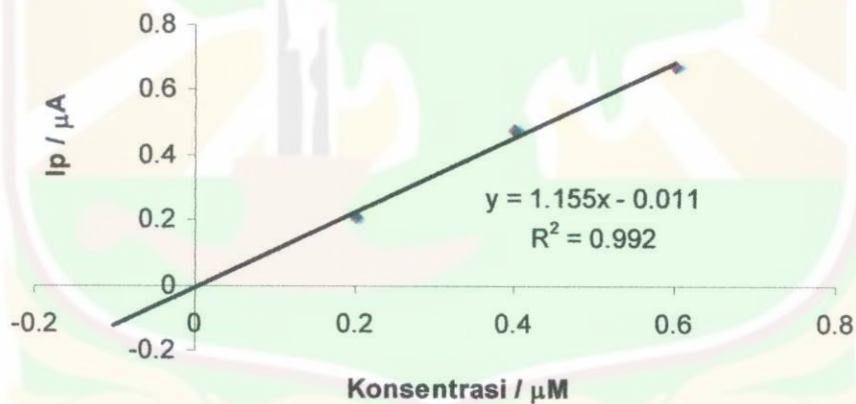
1. Pengukuran ke-1

Gambar 15. Voltammogram hasil pengukuran Γ^- dalam sample air laut.

Kondisi pengukuran : Ag ($\phi = 1$ mm) sebagai elektroda kerja. Sampel 10 mL air laut diencerkan dengan 0.1 M buffer asetat pH 4.6

Dari kurva kalibrasi tidak diperoleh konsentrasi Γ^- ($< L_D$)

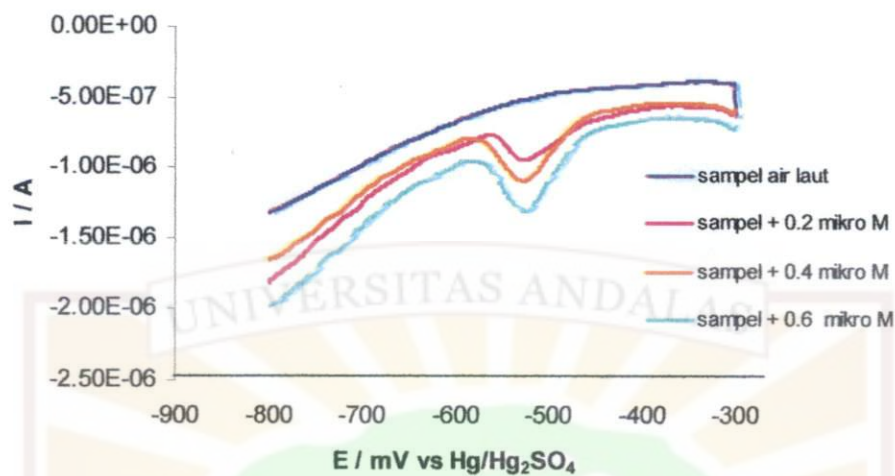
2. Pengukuran ke-2

Gambar ..Voltammogram hasil pengukuran I^- dalam sample air laut.

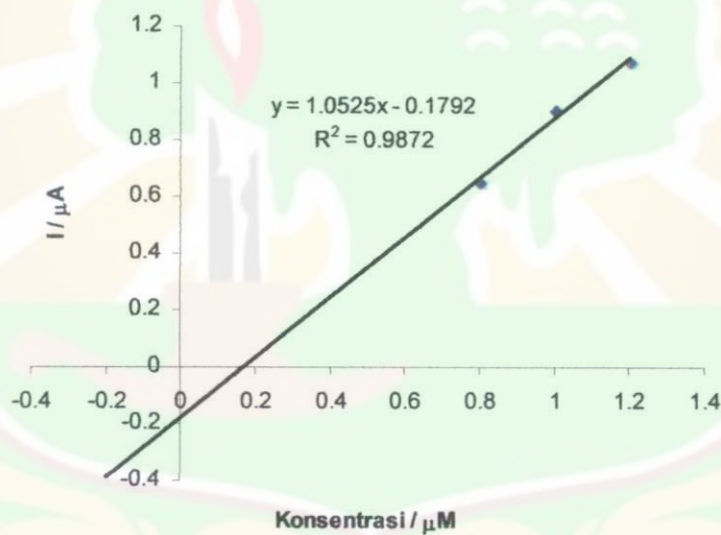
Kondisi pengukuran : Ag ($\phi = 1$ mm) sebagai elektroda kerja. Sampel 10 mL air laut diencerkan dengan 0.1 M buffer asetat pH 4.6

Dari kurva kalibrasi tidak diperoleh konsentrasi I^- ($< L_D$)

3. Pengukuran ke-3



Gambar ..Voltammogram hasil pengukuran I^- dalam sample air laut.



Kondisi pengukuran : Ag ($\phi = 1$ mm) sebagai elektroda kerja. Sampel 10 mL air laut diencerkan dengan 0.1 M buffer asetat pH 4.6

Dari kurva kalibrasi tidak diperoleh konsentrasi I^- ($< L_D$)